N° C.N.R.S. A.O. 10200

ANNÉE 1974

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

U.E.R. DES SCIENCES NATURELLES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

par

Guy PERINET

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE MINÉRALOGIQUE DES FORMATIONS BAUXITIQUES DE PROVENCE

Soutenue devant la Commission d'Examen le 22 NOVEMBRE 1974

M. Cl. GOUVERNET		*Président*
M. J. PHILIP		*Examinateur*
M. R. HOCART *M. G. TURCO* *M. P.J. COMBES*	}	*Invités*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0009

N° C.N.R.S. A.O. 10200

ANNÉE 1974

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

U.E.R. DES SCIENCES NATURELLES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

par

Guy PERINET

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE MINÉRALOGIQUE DES FORMATIONS BAUXITIQUES DE PROVENCE

Soutenue devant la Commission d'Examen le 22 NOVEMBRE 1974

M. Cl. GOUVERNET		*Président*
M. J. PHILIP		*Examinateur*
M. R. HOCART *M. G. TURCO* *M. P.L. COMBES*	}	*Invités*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

PERSONNEL ENSEIGNANT - (U.E.R. Scientifiques)

- Professeurs titulaires -

M. BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
M. BODOT Hubert	Chimie
M. CARPENI Georges	Chimie
M. CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
M. DESNUELLE Pierre	Chimie biologique
M. FEHRENBACH Charles	Astronomie
M. FOURES Léonce	Mathématiques
M. GIRARDIE Adrien	Zoologie
M. GOUVERNET Claude	Géologie appliquée
M. HERVE Jacques	Electronique
M. HUGON Maurice	Psycho-physiologie
M. JULG André	Chimie théorique
M. LAFFITTE Marc	Chimie
M. MALE Damien	Physique
M. MERIGOUX Roger	Physique industrielle

- Professeurs titulaires à titre personnel -

M. BIZOUARD Michel	Physique
M. BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme BLANCHARD Christiane	Mathématiques
M. BONNEAU Marcel	Mathématiques
M. CADILHAC Michel	Physique
M. DOUCET Yves	Physique
M. FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme FURNESTIN M.Louise	Biologie animale
M. GUENOCHE Henri	Mathématiques
M. MANDELBROJT Jacques	Physique
M. SIMON Claude	Physiologie animale
M. SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
M. VISCONTI Antoine	Physique théorique

- Professeurs sans chaire -

M. BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
M. BOUDET Roger	Mathématiques
Mle CATZIGRAS France	Géologie historique
Mle CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
M. COMBET Serge	Chimie
Mme DELACHE Solange	Mathématiques
M. FARDOUX Gérard	Mathématiques
M. FEUGEAS Claude	Chimie
M. FOUGEREAU Michel	Biochimie
M. GILLET André	Mathématiques
M. GUERMEUR Robert	Physique
M. HALBWACHS François	Physique
M. HENNEQUIN Jacques	Electronique
M. MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
M. MERDY Henri	Physique
Mle PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
M. PUJOL Louis	Chimie
M. SARDA Louis	Biochimie
Mme SIRUGUE Madeleine	Physique
M. TACHOIRE Henri	Chimie

- Maîtres de Conférences -

M. BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
M. BENARROCHE Marcel	Physique
M. BENLIAN David	Chimie de coordination
M. BREUNEVAL Jacques	Mathématiques
M. CASALOT André	Chimie
M. CRESP Jean	Biologie animale
M. DELAAGE Michel	Biochimie
M. DELEUIL Roger	Physique
Mle DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
M. LAVAGNE André	Biologie végétale
M. MARTINET Bernard	Mathématiques
M. MOULINS Maurice	Biologie végétale
M. PANTALONI Jacques	Thermodynamique
M. PHILIP Jean	Géologie historique
M. PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
M. ROSAY Jean-Pierre	Mathématiques
M. SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
M. STREIFF Roland	Chimie

---0---

AVANT - PROPOS

Au cours de nombreuses excursions dans la région marseillaise et dans le Var, j'avais été souvent frappé par ce rouge des bauxites si remarquable dans ces paysages et pourtant n'y paraissant pas déplacé.

Depuis le mémoire magistral de J. de Lapparent en 1930, le problème de la genèse des bauxites semblait résolu ; puis dès le début de cette seconde moitié du XXe siècle toute une cohorte de géologues s'attaque de nouveau à la question ; on assiste maintenant à un regain d'intérêt s'adressant particulièrement à notre région du midi de la France.

Au laboratoire de rayons X du Centre de Recherches Physiques, après ma thèse de docteur-ingénieur sur la structure des ossements fossiles (1957), j'ai donc été tout naturellement conduit à des études sur la minéralogie des bauxites, y consacrant une partie importante de mon activité.

Ayant ainsi exposé comment j'ai été amené à ces recherches, j'exprime ma reconnaissance envers Monsieur GOUVERNET, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille, qui a bien voulu accepter de présider le Jury de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements aux autres membres de la commission d'examen, Monsieur HOCART, professeur honoraire à la Sorbonne, Monsieur TURCO, professeur à la Faculté des Sciences de Nice, Monsieur PHILIP, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Marseille et Monsieur COMBES, maître-assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Je ne voudrais pas oublier Madame TAXY, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille à qui je dois mes premiers pas en géologie, alors que j'étais élève à l'école d'Ingénieurs de Marseille.

Je remercie mes camarades de Marseille : J.P. DURAND qui m'a si efficacement guidé dans les prélèvements des bauxites du Var, Cl. ROUSSET, P. ARLHAC et Cl. REDONDO qui m'ont aidé de leurs conseils amicaux.

Messieurs F. WEBER, du Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface, à Strasbourg et H. CHAMLEY (de la Faculté des Sciences de Marseille-Luminy) m'ont fait profiter de leur connaissance des argiles.

J'ai eu de fructueux échanges épistolaires avec G. BARDOSSY, de l'Académie des Sciences de Budapest.

J'ai bénéficié d'analyses grâce à l'obligeance de Monsieur le professeur J. NICOLAS (laboratoire de Géologie appliquée de Paris VI), de M. G. BRANCHE (C.E.A. à Châtillon-sous-Bagneux), de Monsieur K. GOVINDARAJU (Centre de Recherches Pétrographiques de Nancy).

Je voudrais remercier les Ingénieurs de la Société Ugine qui ont facilité mes recherches sur les bauxites, et ceux de la Société Péchiney, en particulier, Monsieur R. TERTIAN et ses amis qui m'ont procuré des produits de synthèse bien définis.

Mes remerciements vont également à Messieurs J. CHARPIN et S. RASNEUR du C.E.N., de Saclay, pour les mesures de surface B.E.T.

C'est grâce à Madame E. PERSEIL, du Muséum National d'Histoire Naturelle que j'ai pu obtenir des micrographies au microscope électronique à balayage.

Je remercie aussi Madame J. BREITENSTEIN, du Groupe des Laboratoires de Marseille, qui a bien voulu traduire plusieurs articles russes.

Je suis enfin reconnaissant pour l'aide apportée par mon laboratoire : R. LAFONT qui a collaboré à la mise au point des méthodes d'investigation, M. FABRE à celle des dosages par R.X., F. BOUBLI qui a pris tant de diagrammes de rayons X, et Madame G. CAYOL qui s'est chargée du travail de dactylographie.

---0---

INTRODUCTION GÉNÉRALE

01 - LES BAUXITES ET LE PROBLEME DE LEUR GENESE.

Les bauxites présentent un grand intérêt économique puisqu'elles constituent pratiquement le seul minerai d'aluminium ; la leucite utilisée en Italie et la néphéline en URSS ne contribuent que de façon insignifiante à la production du métal.

La France est le premier producteur de bauxite d'Europe (3.200.000 tonnes extraites en 1972) avec des gisements localisés dans le midi, et le département du Var assure à lui seul les trois quarts de la production.

Ce minerai tire son nom du village des Baux, dans le massif des Alpilles (B.du Rh.), où il a été découvert par P. Berthier, en 1821.

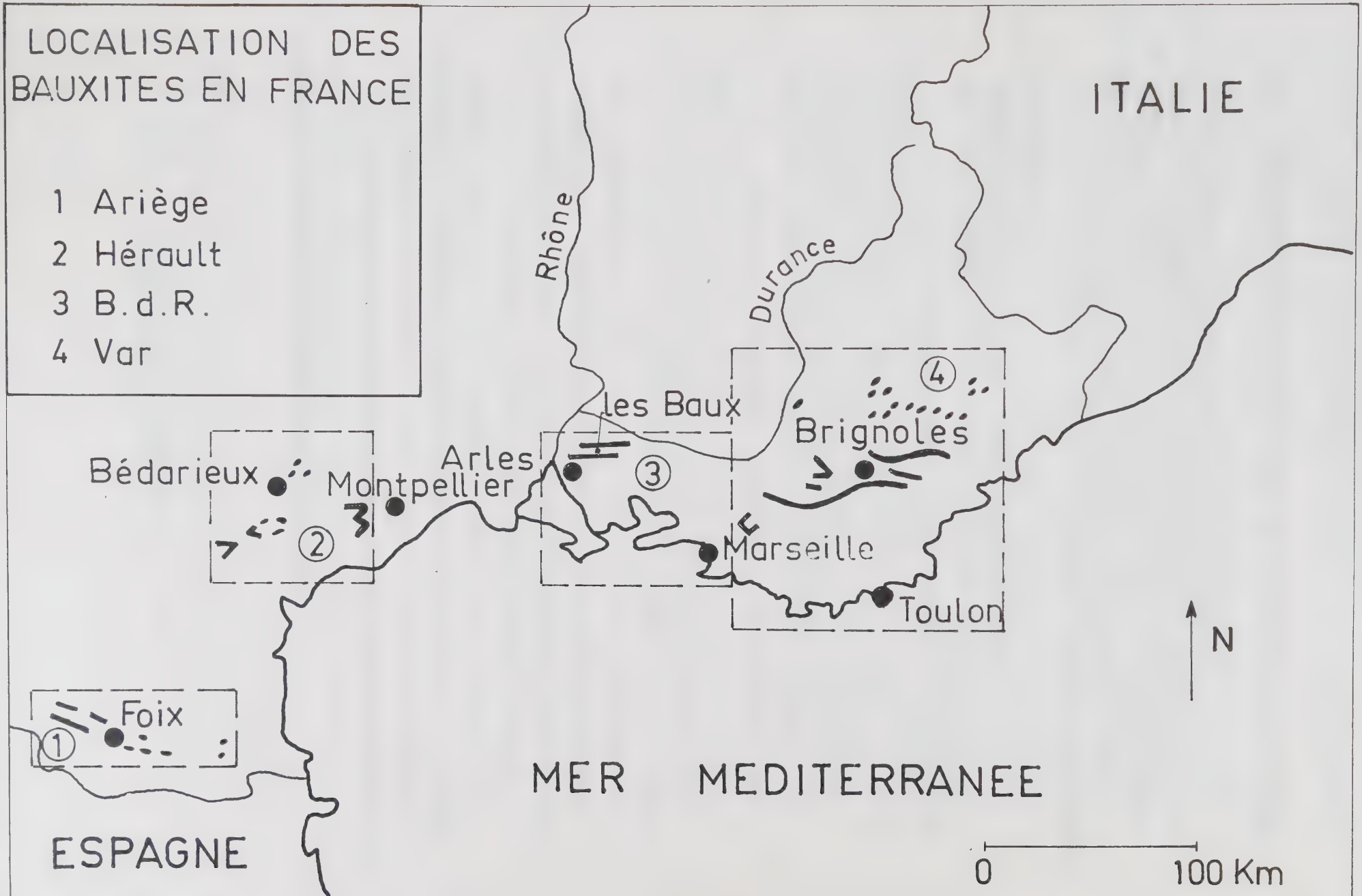
La Bauxite, roche d'âge secondaire, le plus souvent rouge foncé, est constituée en Provence d'un mélange d'hématite Fe_2O_3, de boehmite $Al_2O_3.H_2O$ et très rarement de gibbsite $Al_2O_3.3H_2O$. La silice, quand elle est présente, ne se trouve jamais sous forme de quartz mais uniquement sous forme de kaolinite $SiO_2 - 2Al_2O_3.2H_2O$.

Du point de vue géologique tout le monde est d'accord sur le fait que les bauxites sont des formations continentales qui se sont déposées dans une zone reliant actuellement les Pyrénées aux Maures (voir fig.I-1).

Mais l'origine des bauxites est encore l'objet de contreverses car on ne connait pas de façon indubitable les différents stades de l'évolution des roches qui ont engendré ces dépôts et bien des spécialistes ne s'entendent pas sur la nature même de ces roches originelles, comme on pourra le constater dans l'exposé ci-dessous.

02 - PRINCIPALES THEORIES SUR LA GENESE DES BAUXITES SUR MUR CALCAIRE.

On peut dire, en schématisant un peu, que depuis un siècle et demi, on essaye de répondre à deux questions :


LOCALISATION DES BAUXITES EN FRANCE
1 Ariège
2 Hérault
3 B.d.R.
4 Var
ITALIE
Rhône
Durance
les Baux
Arles
Bédarieux
Montpellier
Brignoles
Marseille
Toulon
Foix
N
MER MEDITERRANEE
ESPAGNE
0
100 Km

1° Quel est le matériau d'origine ?

2° Comment s'est mise en place la bauxite ?

Du fait de nuances de langage il est difficile d'établir un classement rigoureux des théories proposées depuis 1821 ; on peut cependant les regrouper dans cinq ensembles :

1 - L'hypothèse de l'origine hydrothermale : le fer et l'aluminium seraient déposés à la surface du sol par des venues thermales.

2 - La théorie de l'autochtonie : les bauxites sont des éluvions;elles se sont produites sur place, par évolution des argiles provenant de la décalcification climatique du mur, c'est-à-dire du calcaire supportant la bauxite.

3 - La théorie de la parauchtonie : c'est une variante qui admet un transport et une accumulation de ces argiles. Une variante un peu plus éloignée suppose toujours une origine sur place mais aux dépens des marnes qui surmontaient le mur.

4 - La théorie de l'allochtonie pure : le matériel d'origine vient de loin (Massif Central, Maures-Estérel) ; il a été piégé sur le calcaire et s'y est transformé en bauxite.

5 - La théorie alluviale proprement dite : dans une première phase, des marnes peu éloignées du mur se sont latérisées puis, dans une deuxième phase, les profils latéritiques ont été démantelés et transportés en milieu aqueux.

Les hypothèses anciennes, concernant une origine hydrothermale et proposées par Daubrée (1869), Coquand (1871) sont abandonnées depuis longtemps : il n'en est pas de même des autres théories qui sont toujours ardemment défendues et nous allons essayer d'exposer leur caractéristiques principales.

021 - Théories de l'autochtonie

L'idée centrale est l'altération sur place, la roche-mère pouvant être soit le mur lui-même, soit les formations qui surmontaient le mur.

0211 - La roche-mère est le mur lui-même.

C'est J. de Lapparent en 1924 et surtout en 1930 qui établit et développe cette théorie après un examen minéralogique détaillé des

bauxites du midi de la France. Pour lui, la bauxite "dérive d'une argile de décalcification dont l'évolution s'est en grande partie poursuivie au lieu même de sa libération". Il y a eu décalcification climatique des calcaires et le résidu insoluble s'est transformé in situ. Cette théorie répondait donc très simplement aux deux questions mentionnées plus haut :

1 - le matériau d'origine c'est le résidu insoluble du mur lui-même
2 - la bauxite s'est formée sur place.

Cette théorie a été admise pendant un quart de siècle avant d'être attaquée par les "allochtonistes" qui contestaient surtout le matériau d'origine : le calcaire du mur étant pauvre en résidu argileux (souvent moins de 1%), pour expliquer la formation d'épaisses couches de bauxite (fréquemment plus de 10 mètres) il faudrait supposer la dissolution d'énormes épaisseurs de calcaire.

0212 - Hypothèse de la parauchtonie.

Cette variante de la théorie de l'autochtonie supprime l'objection ci-dessus à savoir que le processus s'effectue en deux temps : décalcification des calcaires puis transport à courte distance et dans les creux du mur du résidu insoluble qui s'altère sur place. Cette hypothèse a été soutenue successivement par de Weisse (1948, 1964), Bonte (1958), Duboul-Razavet et Périnet (1959) et Périnet (1964).

Il faut d'ailleurs noter une évolution des idées de Bonte (1965) qui admet une pluralité d'origine des roches-mères, mais toujours avec une altération sur place.

Par ailleurs, Maurel (1969) conclut lui aussi à une altération sur place des argiles mais sans préciser leur origine.

0213 - Hypothèse de la parauchtonie étendue.

Il s'agit en quelque sorte d'une parauchtonie étendue dans le sens vertical puisque le matériau d'origine n'est plus le mur lui-même mais les marnes qui recouvraient ce même mur.

Ainsi Denizot fait intervenir les marnes de l'Aptien pour les bauxites d'Allauch (1934) et celles du Revest (1939), des marnes plus récentes pour les zones du Var non atteintes par l'extension aptienne (1961).

Ces matériaux contenant une teneur appréciable en alumine et en titane constituent évidemment une excellente roche-mère pour les bauxites.

Pour Rousset (1968) également, c'est l'altération sur place des marnes infra-crétacées qui a conduit à la formation de la bauxite.

022 - Théorie de l'allochtonie pure

L'idée essentielle est le transport à grande distance du matériau d'origine qui est ensuite altéré définitivement sur le calcaire. Les diverses solutions proposées concernent, soit le mode de transport, soit le stade d'élaboration de la matière première.

Ainsi, pour Roch (1956), l'origine des bauxites est le Massif Central qui, émergé dès l'Albien a été soumis à une intense érosion : des poussières d'argiles ferrugineuses ainsi libérées ont été transportées par le vent ; celles qui sont tombées dans la mer n'ont pu évoluer : ce sont les ocres d'Apt ; les autres, piégées dans les cavités du karst ont évolué en milieu continental et se sont transformées en bauxite.

Il faut noter une évolution des idées de Roch puisque, à la suite de recherches avec Caillère et Pobeguin (1968 et 1969) il admet pour les bauxites du Var et les argilites du Haut-Var des venues d'un matériel latéritique transporté des Maures-Esterel par des "pluies", suivant d'ailleurs un schéma proposé par Valeton (1966).

Erhart (1956), lui aussi, rejette catégoriquement l'idée de l'autochtonie et parle de produits latéritiques se formant sur des roches silicatées-alumineuses et subissant un affinage. En 1967, s'appuyant sur les travaux de Nicolas et de ses collaborateurs (1965-1966) qui avaient montré que les bauxites sont des alluvions, il affirme le caractère sédimentaire de ce minerai transporté en milieu aqueux, mais ne précise pas l'origine géographique de la roche mère.

Valeton (1962) critique l'autochtonie puis, en 1966 parle d'argiles kaoliniques transportées en suspension, par des rivières descendues des Maures-Esterel.

Caillère et Pobeguin (1965) supposent un transport de l'alumine et du fer sous forme de solutions vraies qui précipitent sur le calcaire du fait de l'augmentation brusque du pH.

Quant à Bardossy (1966), il est beaucoup plus nuancé, estimant que si les bauxites ne peuvent être autochtones les processus ne sont pas les mêmes partout malgré une convergence de composition minéralogique.

0221 - Théorie alluviale proprement dite.

Parmi les théories allochtonistes on peut noter l'originalité de la position de Nicolas et de ses collaborateurs qui, dans une série de notes, depuis 1965 ont montré que les bauxites étaient des roches sédimentaires, transportées et déposées en milieu aqueux.

Ces idées avaient déjà été émises par Berthier (1821) qui parlait de formations alluvionnaires, par Dieulafait (1881) pour qui les dépôts de bauxite sont "stratifiés d'une manière absolument nette".

Ces hypothèses sur l'origine alluviale des bauxites qui n'avaient pas été étayées par des travaux précis ont donc été reprises par Nicolas et ses collaborateurs.

Pour eux les roches mères sont très variées (marnes de l'Aptien-Albien, formations détritiques du Permo-Trias et du Rhétien et même les roches d'épanchement basiques du Trias).

Tout ce matériel riche en alumine s'est latérisé sur les terres émergées, au sommet des anticlinaux, Cette latérite primaire s'est ensuite démantelée et, transportée en milieu aqueux, s'est déposée dans une série de plans d'eau. Le sédiment a continué à évoluer pendant et après son dépôt. Il s'agit donc d'une théorie très élaborée, assez complexe, impliquant un ensemble de phénomènes syngénétiques, diagénétiques et épigénétiques.

03 - OBJET DE CE TRAVAIL.

Ainsi, depuis un siècle et demi, les bauxites ont fait l'objet d'étude géologique et minéralogique mais il semble que l'analyse minéralogique n'ait pas joué un rôle important et que, en particulier toutes les possibilités de la diffraction des rayons X ne sont pas encore suffisamment exploitées, spécialement en France.

L'objet principal de ce travail est justement l'amélioration et l'adaptation aux bauxites des techniques radiocristallographiques.

Ce mémoire comprend quatre parties.

Dans la première partie nous ferons un exposé sur la géologie de la Provence bauxitifère.

La deuxième partie, particulièrement développée, sera consacrée aux méthodes d'étude.

Dans la troisième partie nous étudierons la stratigraphie de divers gisements bauxitiques, en insistant sur la mine de Peygros dans le Var, qui a été l'objet d'examens approfondis.

Dans la quatrième partie nous interpréterons nos résultats et les comparerons à ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Remarque : La terminologie des bauxites.

Quand nous parlons de bauxites ou de matériaux bauxitiques, ces termes recouvrent les expressions suivantes :

- bauxite proprement dite
- bauxite argileuse
- argile bauxitique
- pseudobauxite

1 - Les trois premières dénominations correspondent à des formations contenant toujours de l'alumine libre mais en teneur très variable.

La classification pétrographique n'est pas encore normalisée et il nous a paru logique de nous inspirer des propositions de Bardossy et Nicolas au colloque de l'ICSOBA de Leoben en 1971.

Le tableau suivant donne la classification que nous avons adoptée.

Terminologie	Teneur pondérale	
	oxyde de fer	minéraux argileux
bauxite proprement dite	inférieure à 50 %	inférieure à 25 %
bauxite argileuse	inférieure à celle de l'alumine	comprise entre 25 et 50 %
argile bauxitique	inférieure à 50%	comprise entre 50 et 100 %

2 - La "pseudobauxite" correspond à une formation également liée génétiquement à la bauxite, d'aspect bauxitique, mais totalement dépourvue d'alumine libre. Cette expression que nous avions utilisée la première fois, lors d'une étude sur les bauxites des Alpilles (Duboul-Razavet et Périnet, 1959) puis définie avec plus de précision, (Périnet, 1961), a été également proposée par Bardossy et Nicolas , dans le même colloque de Leoben.

Remarque : L'utilisation du terme "pseudobauxite" évite des confusions car, pour désigner des formations rouges, soit à la base des gisements de bauxite, soit dans leur voisinage, en position bauxitique, on trouve dans la littérature des expressions telles que : argile, argilite, aramonite.

Or, en fait il existe deux formations très distinctes :

A) La pseudobauxite, liée génétiquement à la bauxite, c'est une roche compacte, rouge, constituée essentiellement de kaolinite et d'hématite.

B) les argiles de décalcification, de couleur rouge, jaune ou grise, compactes uniquement si elles sont sèches, et contenant toujours de l'illite et de la goethite.

- PREMIERE PARTIE -

GÉOLOGIE DE LA PROVENCE BAUXITIQUE

I - GENERALITES.

Géographiquement, la Provence correspond aux départements des Bouches du Rhône, du Var, des Alpes de Haute-Provence et d'une partie du Vaucluse et des Alpes Maritimes.

Géologiquement, il est difficile de délimiter exactement la Provence mais on peut, tout de même, la diviser en 4 zones (voir fig. I-2).

1 - au S.E, la Provence primaire,

2 - au centre, la Provence à prédominance triasique,

3 - au S-W, la Basse-Provence occidentale à prédominance crétacée,

4 - au N, la Provence alpine, dont la tectogenèse majeure a été plus tardive (Ponto-Plio-Quaternaire au lieu de Eocène-Oligocène).

La bauxite n'est présente qu'au S de la Durance, dans les zones 2 et 3, où elle se répartit dans une bande dirigée grosso-modo WNW-ESE.

Le minerai repose toujours sur un mur calcaire marin dont le plus ancien est bathonien, le plus récent barrémien ; le toit, quant il existe, a une constitution lithologique très variée, avec un âge Crétacé supérieur ou, exceptionnellement, Eocène inférieur.

Ainsi, apparemment, d'après la position stratigraphique du minerai, seules les formations du Jurassique et du Crétacé semblent concernées ; en réalité, celles du Primaire et de l'ensemble du Secondaire interviennent dans le problème des roches mères.

Aussi donnerons nous de l'ensemble des terrains, un aperçu géologique concernant :

- la paléogéographie,
- la sédimentation.

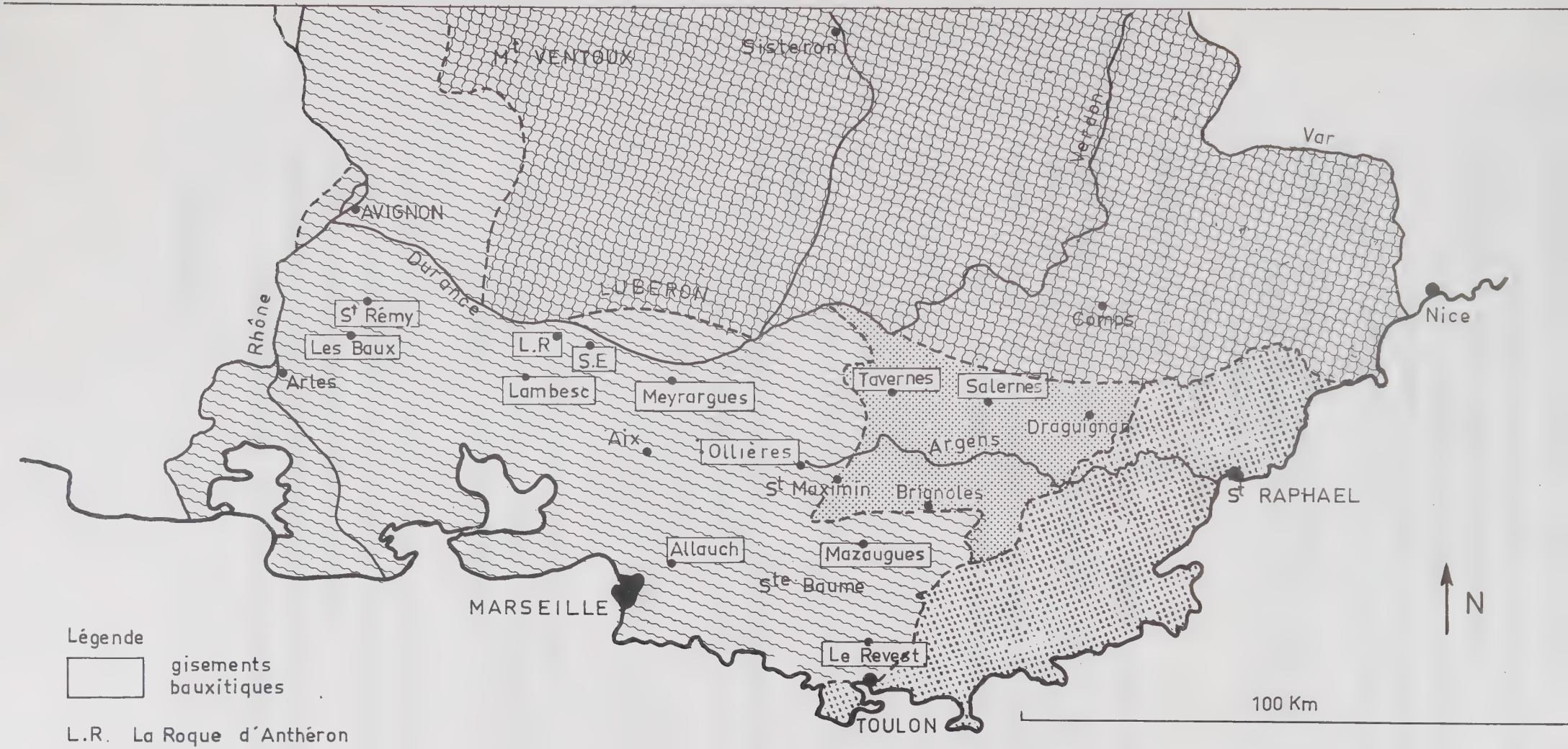
Ces deux éléments sont étroitement liés au problème des bauxites car on peut, très schématiquement établir les corrélations suivantes :

1 - Paléogéographie et localisation géographique des bauxites

2 - Sédimentation et nature des roches mères.

Pour la commodité de l'exposé, paléogéographie et sédimentation seront regroupées dans un même chapitre.

Enfin, pour cette rédaction, nous nous sommes largement inspirés des mémoires et ouvrages, récemment parus :



PROVENCE GEOLOGIQUE

Fig. I - 2

- Essai sur la structure de la Provence, de Aubouin et Mennessier (1963)
- Provence (Guides Géologiques Régionaux), de Gouvernet, Guieu et Rousset (1971).
- Les formations calcaires à rudistes du Crétacé supérieur provençal et rhodanien ; thèse de Philip (1970).
- Les faciès calcaires du Jurassique provençal ; thèse de Tempier (1973).

I-1 - ESQUISSE PALEOGEOGRAPHIQUE ET SEDIMENTAIRE DE LA PROVENCE BAUXITIQUE.

Elle concerne donc, essentiellement, la Basse Provence occidentale et la Provence dite triasique, mais, également la Provence primaire dont les formations ont pu jouer un rôle de roche mère pour les bauxites.

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

1° - La période antéalbienne liée au problème des roches mères
2° - La période albo-cénomanienne correspondant à la formation des gisements de bauxite.
3° - La période postcénomanienne, c'est-à-dire celle de la diagenèse et surtout de l'épigenèse (en réalité cette période commence à la fin du Cénomanien inférieur).

Pour chaque étage nous ferons, dans une première partie, un exposé paléogéographique et sédimentaire concernant l'ensemble de la Provence bauxitique. Une deuxième partie sera consacrée aux terrains affleurant dans le voisinage du synclinal Val-Vins dont fait partie Peygros puisque c'est ce gisement qui a été l'objet essentiel de ce travail.

Pour ces terrains nous donnerons successivement les éléments suivants :

1 - Description lithologique succincte,
2 - Constitution minéralogique.

Remarque : Cette composition minérale correspond à une moyenne représentant une image approchée d'un ensemble de matériaux toujours hétérogènes.

Les données suivantes seront mentionnées :

- minéraux majeurs, mineurs et traces,
- pourcentage pondéral de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

- Présence ou absence de matière organique, en teneur notable.

Le % de silice, alumine, oxyde ferrique est, en effet, primordial dans le problème de la roche mère de la bauxite comme le montre une analyse chimique typique d'une bonne bauxite :

SiO_2 ..... 7 %
Al_2O_3 ..... 53 %
Fe_2O_3 ..... 23 %
TiO_2 ..... 3 %
Perte au feu, divers . 14 %

Total ..100 %

Le % de silice est également important, comme nous le verrons plus loin, au sujet des phénomènes épigénétiques de resilicification.

Enfin, la matière organique peut jouer un rôle dans la mobilisation du fer et de l'alumine, c'est-à-dire, en fait, dans le mécanisme de la bauxitisation.

I-1-1 - La période antéalbienne :

I-1-1-1 - Le Primaire.

1) La Provence bauxitique :

La période se terminant à la fin du Primaire est très mal connue en Provence.

Dans l'ensemble des terrains les plus anciens (cristallins et métamorphiques) un seul niveau a pu être daté : il s'agit du Silurien identifié par des Graptolites découvertes dans la région d'Hyères.

La fin du Primaire est un peu mieux connue : elle est caractérisée par les mouvements hercyniens qui provoquent la surrection d'un important massif montagneux pendant le Carbonifère. La sédimentation continentale aboutit à des formations détritiques et à des terrains houillers.

Puis, au début du Permien, un rajeunissement du relief suivi d'une forte érosion provoque l'accumulation de matériaux détritiques. Ces importantes formations constituent la "dépression permienne", large bande qui, depuis St Raphaël jusqu'à Sanary, ceinture successivement les deux massifs paléozoïques, celui des Maures et celui de Six-Fours-La Seyne.

En outre, de puissantes coulées volcaniques affectent les Maures, l'Estérel ainsi que la Corse (Monte Cinto).

Remarque : Pendant le Primaire, la Corse devait être très proche de la Provence ; on pense en effet, maintenant, que sa position géographique actuelle, ainsi que celle de la Sardaigne est d'âge relativement récent.

Déjà en 1892, Bertrand imagine un "massif pyrénéo-corso-sarde", pour expliquer la présence d'éléments détritiques dans l'Angoumien de la Ciotat.

A l'Oligocène, ce massif est encore l'origine de venues détritiques dans les argiles de St André, à Marseille (Blanc, 1972) et dans les argiles des Milles, près d'Aix-en-Provence (Arlhac et Nury, 1973).

Il s'agit vraisemblablement de la microplaque corso-sarde qui, d'après la théorie des plaques continentales, ne se trouve dans sa position actuelle qu'après avoir pivoté de 49°, à partir du Miocène, (Alvarez, 1972). Ces précisions ont été obtenues à partir de mesures de paléomagnétisme sur les épanchements volcaniques des deux îles ci-dessus.

La figure I-3 dessinée d'après les données d'Alvarez montre la position originelle de la Corse et de la Sardaigne ainsi que le pôle de rotation (au large de la ville de Pise) ; l'emplacement du puissant volcan du Monte Cinto est signalé par la lettre M.

L'intérêt présenté par la position originelle de la microplaque corso-sarde sera évoqué plus loin lorsque nous discuterons de l'origine des roches mères éventuelles de la bauxite et de celle des formations détritiques du toit.

- En résumé, au point de vue stratigraphique, on peut subdiviser le Primaire de la Provence proprement dite, en trois ensembles de terrains :

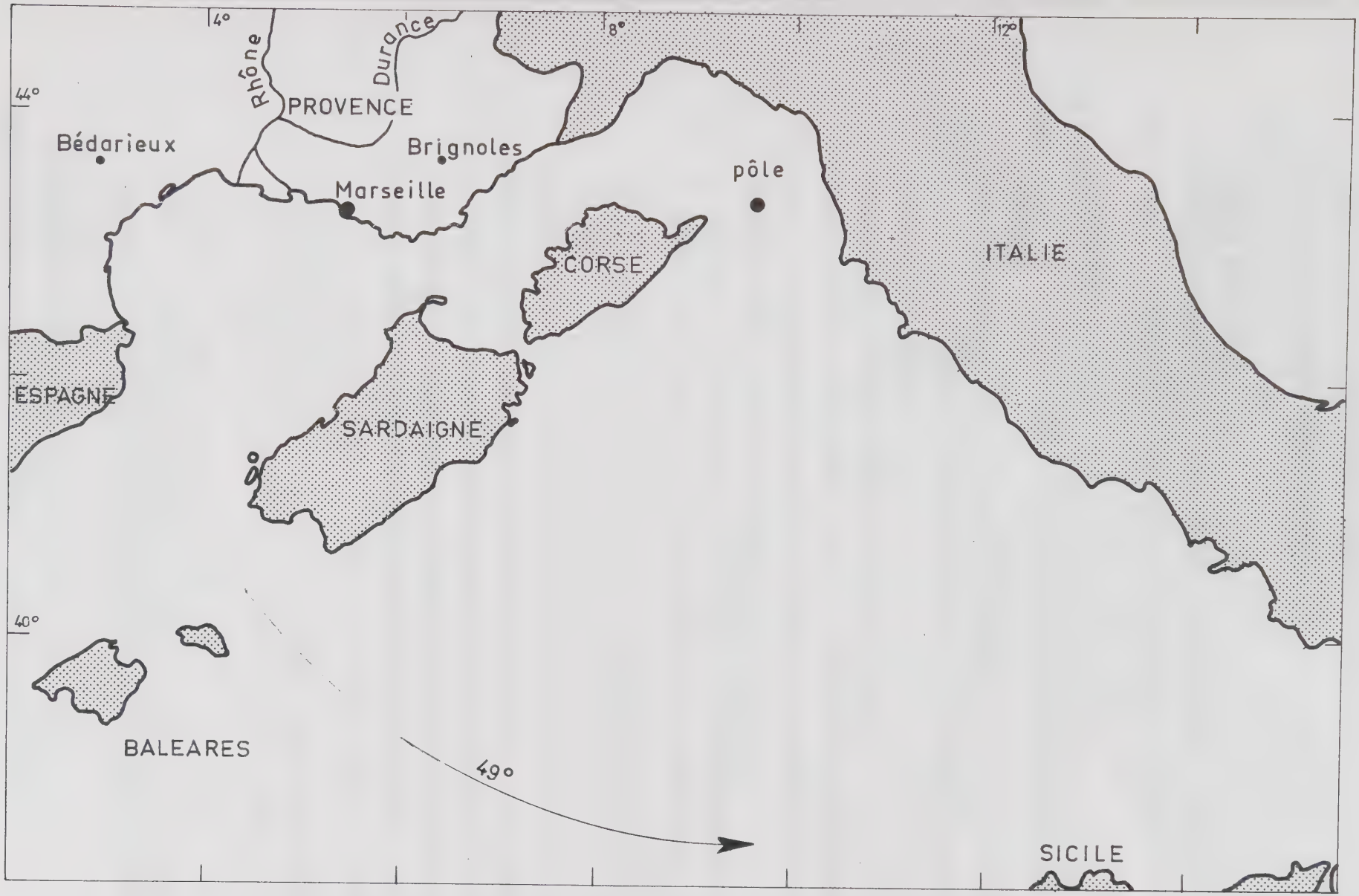
- des terrains cristallins et métamorphiques (phyllades, micaschistes, gneiss, granites) antéstéphaniens.

- des terrains houillers d'âge stéphanien.

- des terrains détritiques du Permien (conglomérats, grès poudingues, schistes), avec de puissantes coulées volcaniques (rhyolites et basaltes).

2) Le synclinal Val-Vins :

1 - L'affleurement principal est situé à peu de distance de



ROTATION DE LA MICROPLAQUE CORSO-SARDE

(adapté d'après ALVAREZ)
Situation de la plaque corso-sarde, au Miocène, avant la rotation
(M : volcan du Monte Cinto)

Fig. I-3

l'extrémité orientale du synclinal Val-Vins, dans sa portion orientée NW-SE. Au centre du synclinal, dans la partie dirigée EW, on note la présence d'un peu de Permien, le dôme de Terrubi.

La série, presque entièrement détritique, est conglomératique à la base (quartz, micaschistes, gneiss), avec des passées de grès arkosiques grossiers.

Dans les horizons supérieurs, les conglomérats disparaissent et les grès alternent avec des pélites et schistes rouges.

L'ensemble du Permien est épais, de l'ordre de 1.000 m au Luc.

2 - L'analyse des grès rouges a donné les résultats moyens suivants :

SiO_2 ..... 60 %
Al_2O_3 ..... 10 %
Fe_2O_3 ..... 15 %

minéraux majeurs : feldspath, muscovite, quartz, hématite substituée à 13 %.
minéraux mineurs : kaolinite, montmorillonite.
Pas de matière organique.

3 - Conclusions : la présence d'hématite alumineuse et des silicoaluminates permet d'envisager pour le Permien un rôle possible de roche mère.

I-1-1-2 - Le Secondaire.

I-1-1-2-1 - Le Trias :

1) La Provence bauxitique :

De faciès germanique, donc différent du Trias alpin nettement marin, le Trias provençal n'est bien représenté que dans la Provence triasique et dans la zone orientale de la Basse-Provence occidentale (région toulonnaise).

- Au Trias inférieur (grès bigarré), alors que la mer occupe l'emplacement actuel des Alpes, la Provence est encore émergée. Les dépôts formés à partir d'éléments clastiques provenant du démantèlement des massifs paléozoïques ne sont pas toujours faciles à différencier des niveaux détritiques du Permien. Ils sont constitués de conglomérats, de grès associés à des pélites rouges, de poudingues à galets de quartz.

Le haut de la formation est généralement constitué par des alternances très tectonisées de grès, d'argiles et de gypse.:

- Au Trias moyen (Muschelkalk), une mer calme et peu profonde a envahi l'ensemble du territoire. Des calcaires compacts, gris, à alternance marneuse donnent la partie inférieure et supérieure de la formation. Entre les deux niveaux calcaires gisent des marnes dolomitiques et des niveaux d'argile gypsifère (Anhydritgruppe).

- Au Trias supérieur (Keuper), la mer se retire pratiquement de tout le territoire et laisse comme témoin des évaporites alternant avec des marnes noires, des argiles rouges et des cargneules.

- Au Rhétien, la mer revient, mais reste peu profonde, avec des hauts fonds. Les dépôts marneux et dolomitiques sont surmontés par des alternances de calcaires gris en plaquettes, de marnes brunes ou vertes, des lumachelles à débris d'os de poissons.

A cette époque on peut considérer la Provence comme la bordure méridionale de la mer alpine qui reste profonde. Elle occupe un domaine marin correspondant à une sorte de plate-forme au N du massif paléozoïque corso-sarde. Cette situation se poursuit jusqu'au Crétacé moyen.

Quant aux Maures ils ne doivent pas exister tels que nous les connaissons actuellement car leur surrection date de la fin de l'Oligocène (Aubouin, Mennessier, 1963). A leur emplacement il y avait sans doute la mer dont les dépôts (ou ce qu'il en restait après érosion) ont été translatés vers le N lors de la phase majeure des plissements provençaux.

Dans ce mémoire nous ne mentionnerons pas les sédiments correspondants à cette mer hypothétique.

2) Le Synclinal Val-Vins :

Les grès bigarrés sont très localisés, visibles seulement là où le Permien affleure. Ils ressemblent, minéralogiquement, aux grès permiens, mais leur couleur est pâle. La puissance est faible, de 10 à 30 m.

La composition minéralogique moyenne est la suivante : muscovite, quartz, feldspath, trace de montmorillonite et kaolinite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 70 %

Al_2O_3 ..... 12 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

Il n'y a pas de matière organique.

Le Muschelkalk affleure largement, entourant, d'assez loin il est vrai, l'ensemble du synclinal Val-Vins. Cette série, relativement puissante (150 m environ) est constituée par des dolomies grises, des calcaires compacts de couleur plus foncée et des marnes grisâtres.

La composition minéralogique moyenne de ses marnes est la suivante :

- minéraux majeurs : calcite, quartz, illite.
- minéraux mineurs : dolomite, montmorillonite, kaolinite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 26 %

Al_2O_3 ..... 10 %

Fe_2O_3 ..... 3 %

La teneur en matière organique est très faible.

Le Keuper affleure encore plus largement que le Muschelkalk. Il s'agit d'une formation puissante de dolomies, de calcaires et de marnes (épaisseur variable de l'ordre de 50 m) ; ces dernières quand elles sont vertes ressemblent à celles du Rhétien.

La composition minéralogique moyenne d'une marne verdâtre est la suivante :

- minéraux majeurs : calcite, dolomite.
- minéraux mineurs : illite, quartz, montmorillonite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 15 %

Al_2O_3 ..... 5 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

Il n'y a pas de matière organique.

Le Rhétien affleure largement et constitue une formation puissante (plus de 60 m) de calcaires marneux intercalés d'argiles diverses colorées, lie de vin, jaunes, mais dont les plus caractéristiques sont vert réséda. Dans le haut de la série les calcaires prédominent, formant une barre compacte.

La composition minéralogique moyenne d'une marne verte est la suivante :

minéraux majeurs : illite, quartz.

minéraux mineurs : calcite, dolomite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 55 %

Al_2O_3 ..... 20 %

Fe_2O_3 ..... 3 %

Il n'y a pas de matière organique.

En résumé, l'ensemble du Trias avec ses grès et ses marnes peut constituer une roche mère valable.

I-1-1-2-2 - Le Jurassique :

Pendant tout le Jurassique, la profondeur de la mer provençale reste faible et la sédimentation présente une tendance générale à la dolomitisation, ce qui rend souvent difficile les attributions d'étage.

I-1-1-2-2-1. : Le Lias :

1) La Provence bauxitique :

Cette caractéristique de la bathymétrie est particulièrement accusée surtout dans le lias inférieur et moyen ; les zones de hauts fonds s'étendent et les lacunes sont fréquentes.

- L'Hettangien est représenté par des calcaires dolomitiques gris clair, à débit parallélépipédique, très caractéristiques, avec des intercalations de marnes vertes.

- Le Sinémurien manque généralement ; cependant, dans quelques sites, on peut signaler la présence de Sinémurien supérieur (Lotharingien).

- Le Carixien (Pliensbachien inférieur) présente aussi des lacunes.

Ces deux étages sont représentés par des calcaires gris-bleus à Gryphea cymbium et à ammonites.

- Au Domérien (Pliensbachien supérieur), la bathymétrie augmente un peu. L'ensemble Domérien - Toarcien-Aalénien est représenté, sauf dans le Haut-Var où il manque, par une formation de calcaire roux, à silex.

2) Le synclinal Val-Vins :

L'Hettangien :

Il affleure largement ; il est représenté par une puissante formation (70 m environ) de dolomies grises à débit parallélépipédique avec quelques fines intercalations de marnes vertes.

La composition minéralogique de ces dolomies grises est en moyenne :

- minéral majeur : dolomite.
- minéraux mineurs : calcite, quartz, illite.
- traces de kaolinite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 3 %

Al_2O_3 ..... 1 %

Fe_2O_3 ..... 0 %

Il n'y a pas de matière organique.

La teneur en alumine est donc très faible, et, à priori, l'Hettangien ne constitue pas une bonne roche mère éventuelle.

Le Lias à silex :

Du fait d'une lacune du Sinémurien et du Carixien inférieur, les dolomies hettangiennes sont surmontées par une série de calcaires à silex, d'une puissance globale de l'ordre de 70 m.

Il s'agit de calcaires zoogènes, durs, gris, à patine rousse dont la composition minéralogique moyenne est :

- minéraux majeurs : calcite, dolomite, quartz.
- minéraux mineurs : illite, montmorillonite, pyrite, goethite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 5 %

Al_2O_3 ..... 2 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

Il n'y a pas de matière organique.

La teneur en silicoaluminate est très faible et, à priori, cette série ne peut être envisagée favorablement, en tant que roche mère.

I-1-1-2-2-2. : Le Jurassique moyen (Dogger) :

1) La Provence bauxitique :

La bathymétrie augmente en général et le Dogger est, partout, bien représenté par des calcaires zoogènes ou des calcaires marneux de forte puissance (de l'ordre de 300 mètres). La séquence type comprend trois formations :

- à la base, les calcaires à encroûtement ferrugineux du Bajocien inférieur.

- à la partie moyenne, la série des marnes et calcaires marneux à *Cancellophycus*, formant un ensemble très caractéristique de calcaires marneux bicolores gris-bleu et jaune pâle, correspondant au Bajocien moyen et supérieur et au Bathonien inférieur.

- au sommet, des calcaires zoogènes de teinte claire, bien stratifiés, correspondant au Bathonien moyen et supérieur.

Mais, dans le Haut-Var, les dépôts sont calcaires dès le Bajocien, et passent même, plus au N, à des dolomies qui envahissent tout ou partie du Jurassique moyen et supérieur.

Inversement, au centre de la Provence occidentale et à l'W de la Provence triasique, le Bathonien présente le faciès marno-calcaire.

2) Le synclinal Val-Vins :

C'est une épaisse série (150 m environ) de calcaires marneux jaunes et gris, à *Cancellophycus*. La constitution minérale est très monotone et seuls les fossiles permettent de différencier Bathonien et Bajocien.

La composition minéralogique moyenne est :

- minéral majeur : calcite.
- minéraux mineurs : illite, kaolinite, quartz.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 20 %

Al_2O_3 ..... 4 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

Il n'y a pas de matière organique.

La teneur en alumine de cette série n'est pas importante mais du fait de sa grande épaisseur, cette formation peut constituer une roche mère très valable.

I-1-1-2-2-3. - Le Jurassique supérieur (Malm) :

1) La Provence bauxitique :

La sédimentation tend à devenir calcaire puis dolomitique. Le Malm inférieur est encore marneux, mais, du fait de lacunes sédimentaires, il est très peu représenté et en faible épaisseur, sauf dans le N de la Basse-Provence occidentale où la série Callovien -

Rauracien est bien développée, à savoir :

- Le Callovien formé de calcaires marneux grisâtres.
- L'Oxfordien inférieur, également, marneux.
- L'Oxfordien moyen et supérieur (Argovien et Rauracien) constitués de marnes verdâtres et de calcaire beige clair.
- Le Malm moyen et supérieur correspond à un changement de sédimentation, avec des formations puissantes de calcaires souvent dolomitisés. On peut y distinguer trois séries, de faciès différents mais dont l'âge n'est pas le même partout:
- Les calcaires sublithographiques du Kimméridgien inférieur (Séquanien), de couleur claire, bien lités.
- Les dolomies néojurassiques, correspondant, en Provence occidentale au Kimméridgien supérieur et au Portlandien, tout ou partie. Ce sont des roches grises, massives, très caractéristiques en Provence, mais dont l'âge est très variable car, comme nous l'avons déjà dit, la dolomitisation affecte souvent l'ensemble du Jurassique moyen et supérieur (à l'Est de la Basse-Provence occidentale par exemple, la dolomie repose directement sur le Bathonien supérieur).
- Les calcaires marmoréens portlandiens, blancs, bien stratifiés, souvent dolomitisés, ainsi que cela est signalé plus haut.

2) Le synclinal Val-Vins :

Le Bathonien calcaire :

Il constitue le mur de la bauxite dans la partie centrale du synclinal Val-Vins, c'est-à-dire d'un point à mi-distance entre Vins et Carcès jusqu'à Peygros inclus ; sa puissance est d'environ 50 m.

C'est un calcaire gris, dur, zoogène.

La composition minéralogique est la suivante :

- minéraux majeurs : calcite, quartz.
- minéraux mineur : dolomite.
- traces : illite, kaolinite, goethite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 1%

Al_2O_3 ..... 0,5 %

Fe_2O_3 ..... 0,5 %

Il n'y a pas de matière organique, sinon à l'état de traces.

La faiblesse de la fraction argileuse ne permet pas d'envisager pour ce calcaire un rôle important parmi les roches mères.

Le Jurassique dolomitique :

Il constitue le mur de la bauxite dans le reste du synclinal Val-Vins, c'est-à-dire dans les zones orientales et occidentales. C'est une formation monotone de dolomies grises compactes et d'aspect cristallin lorsqu'elles sont protégées de l'altération météorique ; mais, en affleurement, ces calcaires sont poussiéreux, avec des poches de sables ternes.

L'attribution d'âge est difficile : il correspond à l'ensemble Bathonien supérieur - Kimméridgien - Portlandien, impossible à différencier du fait de la dolomitisation. La puissance est de l'ordre de 100 m.

La composition minéralogique est la suivante :

- minéraux majeurs : calcite, dolomite.
- minéral mineur : quartz.
- traces : illite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 2 %

Al_2O_3 ..... <0,5 %

Fe_2O_3 ..... <0,5 %

Ces dolomies ne peuvent donc jouer un rôle de roche mère.

I-1-1-2-3 - Le Crétacé :

A l'histoire du Crétacé est intimement liée celle de la bauxite, car, à la fin du Crétacé inférieur, une série de bombements occupent la place de ce que l'on appelle couramment "l'isthme durancien" modifiant localement la paléogéographie. Sur les terres émergées, s'accumulent des formations latéritiques, lesquelles donnent naissance aux gisements actuellement observés, en Provence. Des lacunes plus ou moins complètes caractérisent donc le Crétacé provençal, et, à ce sujet, Provence triasique et Provence occidentale se différencient nettement :

- dans la première, le Crétacé inférieur manque généralement, le Crétacé supérieur marin y est très réduit, le Crétacé supérieur continental seul y est de quelque importance.

- dans la Provence occidentale, au contraire, le Crétacé dans son ensemble, est bien représenté, bien que les zones bauxitères correspondent à des lacunes au sommet du Crétacé inférieur et à la base du

Crétacé supérieur. Dans la zone méridionale, à l'exception de lacunes sur des rides en formation, la série crétacée est complète.

Au point de vue tectonique, en contraste avec le calme de la période jurassique, le Crétacé présente la particularité d'annoncer des mouvements qui atteindront leur paroxysme au Tertiaire (Eocène-Oligocène).

Pendant le Crétacé moyen, de l'Aptien au Turonien, il ne s'agit que d'un ensemble de mouvements épirogéniques de faible amplitude mais, pendant le Crétacé supérieur, la phase orogénique maestrichtienne interviendra de façon beaucoup plus brutale, imprimant d'importantes modifications à la paléogéographie de la Provence, par développement d'ébauches plissées.

I-1-1-2-3-1. - Le Crétacé inférieur :

1) La Provence bauxitique :

La Provence est encore une dépendance de la mer alpine pendant le Crétacé inférieur où se développe une sédimentation néritique, avec des marnes et des calcaires.

- Le Berriasien (voir tableau 1), constitué de calcaires sublithographiques gris, est généralement impossible à différencier du Portlandien final, sauf dans la région d'Aix-en-Provence.

- Le Valanginien, absent dans la Provence triasique du fait de l'érosion, est, par contre, bien représenté dans la Basse-Provence où il comprend, généralement deux termes :

. à la base, des calcaires argileux verdâtres.

. au sommet, des calcaires à Rudistes, compacts, clairs.

- L'Hauterivien, d'une manière générale comprend :

. à la partie inférieure, des marnes grises et des calcaires marneux.

. à la partie supérieure, des calcaires gris avec des intercalations de calcaires marneux jaunâtres.

- Le Barrémien est envahi plus ou moins complètement par le faciès urgonien : il s'agit d'un calcaire récifal très clair et compact. Dans la localité type d'Orgon, le Barrémien se compose de trois formations :

. Le Barrémien inférieur constitué de calcaires à toxasters, avec des silex.

TABLEAU 1

FACIES DU CRETACE PROVENCAL

(notations de la carte géologique au 1/50.000)

ETAGES	SOUS ETAGES	FACIES TYPE
Maestrichtien C7	Rognacien	argiles rutilantes calcaires lacustres
	Bégudien	argiles et grès
Campanien C6	Fuvélien	lignites, marnes calcaires lacustres
	Valdonnien	grès, lignites, argiles
Santonien C5		calcaires, sables
Coniacien C4		calcaire récifal calcaires gréseux
Turonien C3	Angoumien	calcaire récifal ou calcaires saumâtres
	Ligérien	grès, calcaires
Cénomanien C2	Supérieur	calcaire récifal
	moyen	marnes et calcaires
	inférieur	calcaires gréseux
Albien C1	supérieur	calcaires bioclastiques
	inférieur	calcaires siliceux
Aptien n6-5	Gargasien	marnes grises, calcaires marneux
	Bédoulien	calcaires marneux verdâtres
Barrémien n4		calcaire à Rudistes (Urgonien)
Hauterivien n3	supérieur	calcaires gris
	inférieur	marnes grises, calcaires marneux
Valanginien n2	supérieur	calcaires à Rudistes compacts
	inférieur	calcaires marneux verdâtres
Bérriasien n1		calcaires sublithographiques

. L'Urgonien s.l. (au sens large), calcaire biodétritique, sans rudistes.

. L'Urgonien s.s. (au sens strict), calcaire récifal à rudistes.

En général, on n'arrive pas à distinguer ces deux formes de l'Urgonien. En outre, l'extension verticale de ce faciès n'est pas identique dans toute la Basse-Provence occidentale ; s'il correspond, le plus souvent, au Barrémien et au Bédoulien inférieur, par contre, dans la partie orientale du bassin du Beausset il s'étend en outre dans tout l'Hauterivien et le Valanginien supérieur.

- L'Aptien comprend deux termes :

. à la base, le Bédoulien constitué de calcaires marneux verdâtres, mais dont la partie inférieure est, comme nous l'avons dit ci-dessus, généralement de faciès urgonien.

. au sommet, le Gargasien, représenté le plus souvent par des marnes grises et des calcaires marneux.

D'une manière générale, l'Aptien est très peu représenté en Provence. Dans la Basse-Provence occidentale, des soulèvements du fond de la mer affectent à la fin du Bédoulien une bande dirigée WNW-ESE, depuis Gignac (près de Martigues) jusqu'à Toulon. Au Sud de ces ébauches plissées, les sédiments correspondent à une mer relativement profonde (marnes, calcaires à silex et à céphalopodes).

Par contre, au Nord (versant N de la Nerthe, de l'Etoile, massif d'Allauch et de la Sainte-Baume) le Gargasien prend le faciès dit "de Fondouille" constitué par des marnes gréseuses à orbitolines.

Ces mouvements localisés du fond de la mer aptienne paraissent constituer les signes annonciateurs de l'émersion durancienne qui, elle, affectera la presque totalité de la Provence et qui, entre autres conduira à la disparition, par érosion, de l'Aptien dans la Provence triasique.

2) Le synclinal Val-Vins:

Comme nous venons de le voir, l'ensemble du Crétacé antéalbien manque dans la région ; aucun affleurement ne sera donc mentionné.

I-1-2 - La période albo-cénomanienne :

1) La Provence bauxitique :

Le mouvement épirogénique annoncé dès l'Aptien, commence à l'Albien et se poursuit au Cénomanien inférieur. Cette émersion durancienne est ainsi responsable de nombreuses lacunes.

- l'Albien presque totalement absent dans la Provence triasique, est souvent lacunaire dans la Basse-Provence occidentale. De petits affleurements de marnes grises et de grès calcaires étaient connus depuis longtemps dans les massifs de l'Etoile ou à la Nerthe. Plus récemment, d'épaisses séries de calcaires siliceux ont été mises en évidence près de Camps-la-Source (Mennessier et Sornay (1959), Masse (1969) et dans la région de Sainte-Anne-d'Evenos (Philip, 1967 ; Masse et Philip, 1969).

- Le Cénomanien inférieur, totalement absent dans la Provence triasique, est réduit dans la Basse-Provence occidentale où il est constitué par des grès, des marnes et des sables.

Problème de l'isthme durancien :

Pour expliquer la présence de gisements de bauxite ainsi que l'absence de l'Albien et du Cénomanien inférieur, on parle, depuis Collot (1889), d'"isthme durancien", territoire émergé au Crétacé moyen, séparant la mer provençale de la mer alpine et joignant le Massif Central et les Maures (voir fig.I-4). En outre, suivant cette conception, la mer provençale forme un golfe ouvert seulement à l'Ouest vers les Pyrénées, bordé au Nord et au Sud par des terres émergées et fermé à l'Est près de Brignoles.

A partie de 1959 les géologues provençaux ont graduellement modifié et compliqué cette image.

Auparavant, des questions avaient été posées concernant des communications entre les domaines alpins et provençaux.

Pour Jacob (1903) et Moret (1936), de telles communications ont certainement eu lieu au Cénomanien : Jacob explique ainsi la présence d'ichtyosarcolithes dans le Cénomanien de Forcalquier, et Moret celle de rudistes dans le Vraconien de la région de Grenoble.

Mais Sornay (1950) admet une communication beaucoup plus récente, par la vallée du Rhône, au Santonien, lors de l'extension maximale de la mer.

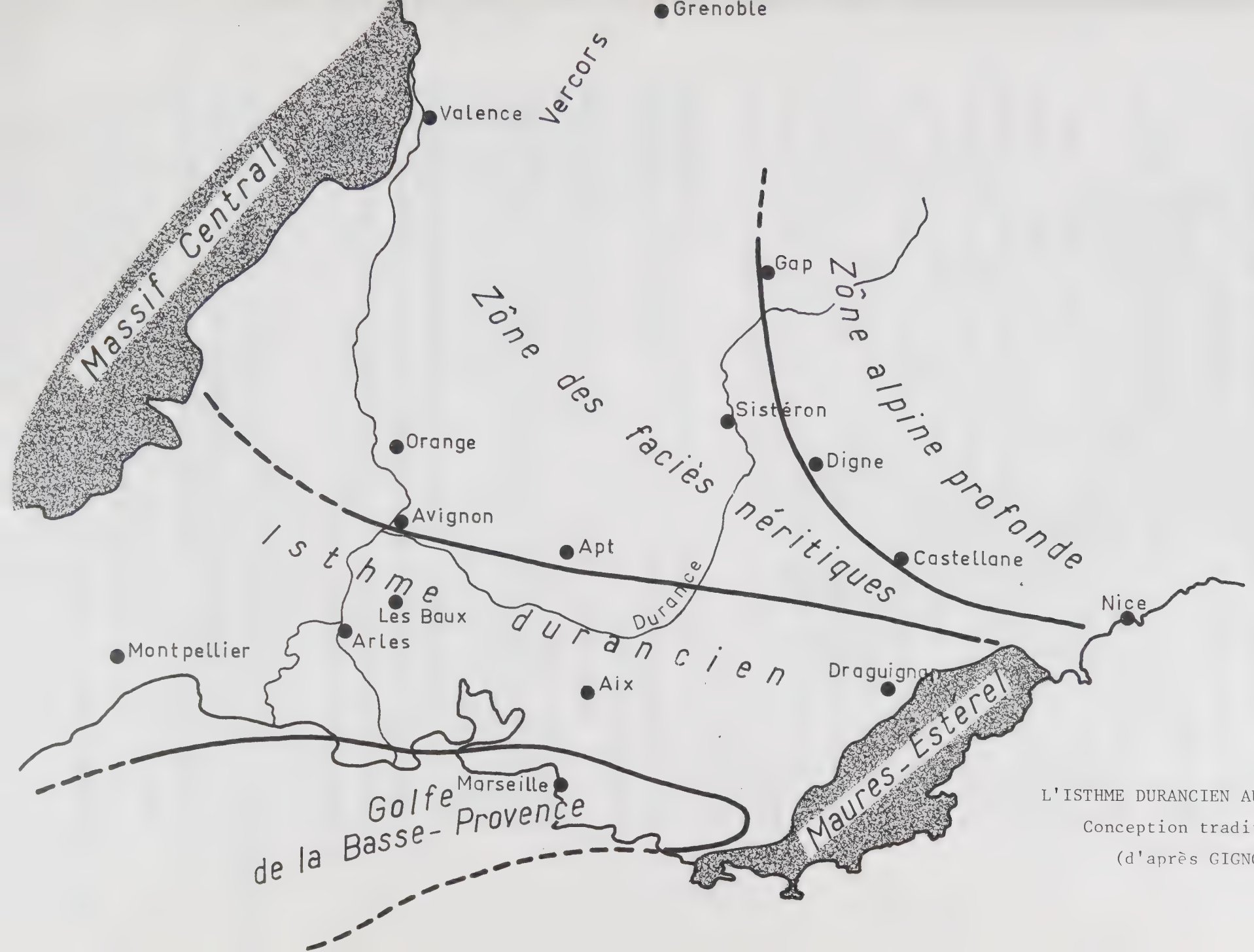


Fig I-4

L'ISTHME DURANCIEN AU CENOMANIEN

Conception traditionnelle

(d'après GIGNOUX)

Par contre, Fabre-Taxy (1959) pense à des communications, à l'emplacement de la vallée du Rhône, non seulement au Cénomanien, mais dès l'Albien.

Enfin, Philip (1970) met en évidence des identités faunistiques dans le domaine provençal d'une part, et dans le domaine rhodanien et subalpin d'autre part, pendant le Cénomanien, l'Angoumien et le Coniacien. Ce n'est que pendant le Ligérien et le Santonien seulement qu'une barrière paléogéographique a séparé les deux domaines ci-dessus.

Par ailleurs le monolithisme de l'isthme durancien est battu en brèche par Blanc et Gouvernet (1967) ; le bloc unique est remplacé par un ensemble d'ébauches plissées parallèles de direction WSW-ENE.

La conception d'un golfe de Basse-Provence est également niée par Philip (1968) et Masse (1969) qui mettent en évidence des séries marines crétacées complètes dans la région de Camps ; les faciès n'étant pas littoraux, pour ces deux auteurs, la limite orientale du Crétacé supérieur, dans la région de Brignoles, ne correspond donc pas à une limite de rivage mais bien à une limite d'érosion (consécutive au soulèvement des Maures).

Par ailleurs, Philip fait remarquer que les lignes isopiques sont dirigées sensiblement EW ; s'il y avait eu un golfe, ces lignes devraient s'infléchir vers le Sud.

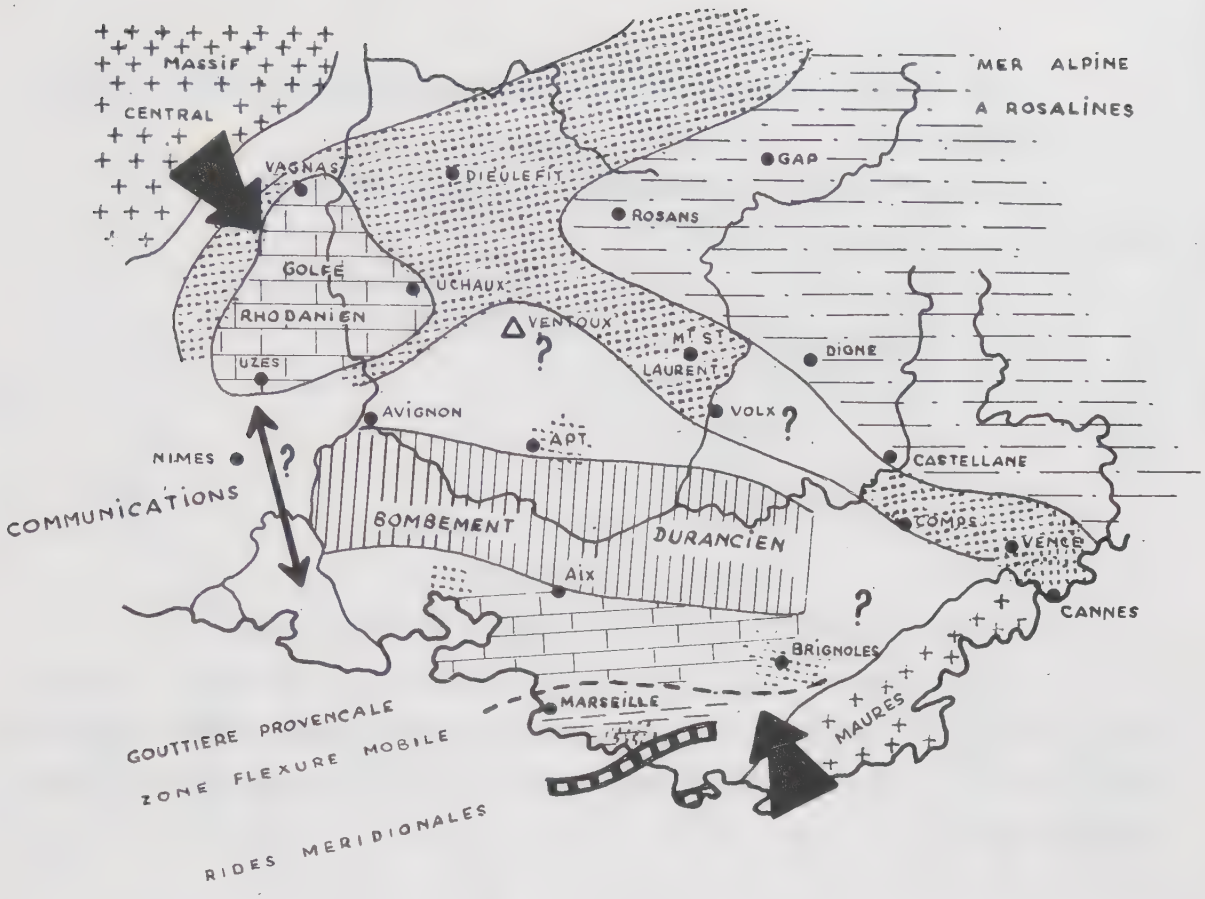
De son côté, Rousset (1969) attaque le concept même d'isthme durancien, entâché d'actualisme , puisque un pont ne pouvait réunir au Crétacé deux socles primaires qui ne se sont soulevés qu'au Tertiaire. L'auteur propose finalement l'idée d'un bombement varois allant du Revest au Cannet-des-Maures.

Ce bombement est trop réduit géographiquement pour Philip (1970) qui conçoit l'idée d'un bombement durancien probablement enraciné à l'Ouest à l'emplacement de la vallée du Rhône, et à l'Est dans la Provence orientale (voir fig. I-5).

2) Le synclinal Val-Vins :

L'Albo-Cénomanien est représenté par une épaisse série (40 m environ) de calcaires siliceux gris et de marnes qui affleurent près de Camps.

Ces calcaires contiennent des nodules constitués d'un mélange goethite + apatite.



faciès littoraux gréseux

faciés récifaux

faciés marno-gréseux à brèches sédimentaires

faciés marno-calcaire à ammonites

sens des apports détritiques

LE BOMBEMENT DURANCIEN ET SES RIVAGES ALPINS ET PROVENÇAUX AU CRETACE SUPERIEUR

(d'après PHILIP)

Fig 1-5

Les marnes sont, en réalité, des argilites puisque le calcaire y est absent.

La composition minéralogique très variable d'une couche à l'autre est, en moyenne, la suivante :

- minéraux majeurs : quartz, montmorillonite.
- minéraux mineurs : kaolinite, illite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 85 %

Al_2O_3 ..... 7 %

Fe_2O_3 ..... < 0,5 %

Chrome : 140 p.p.m.

Il y a de fortes traces de matière organique.

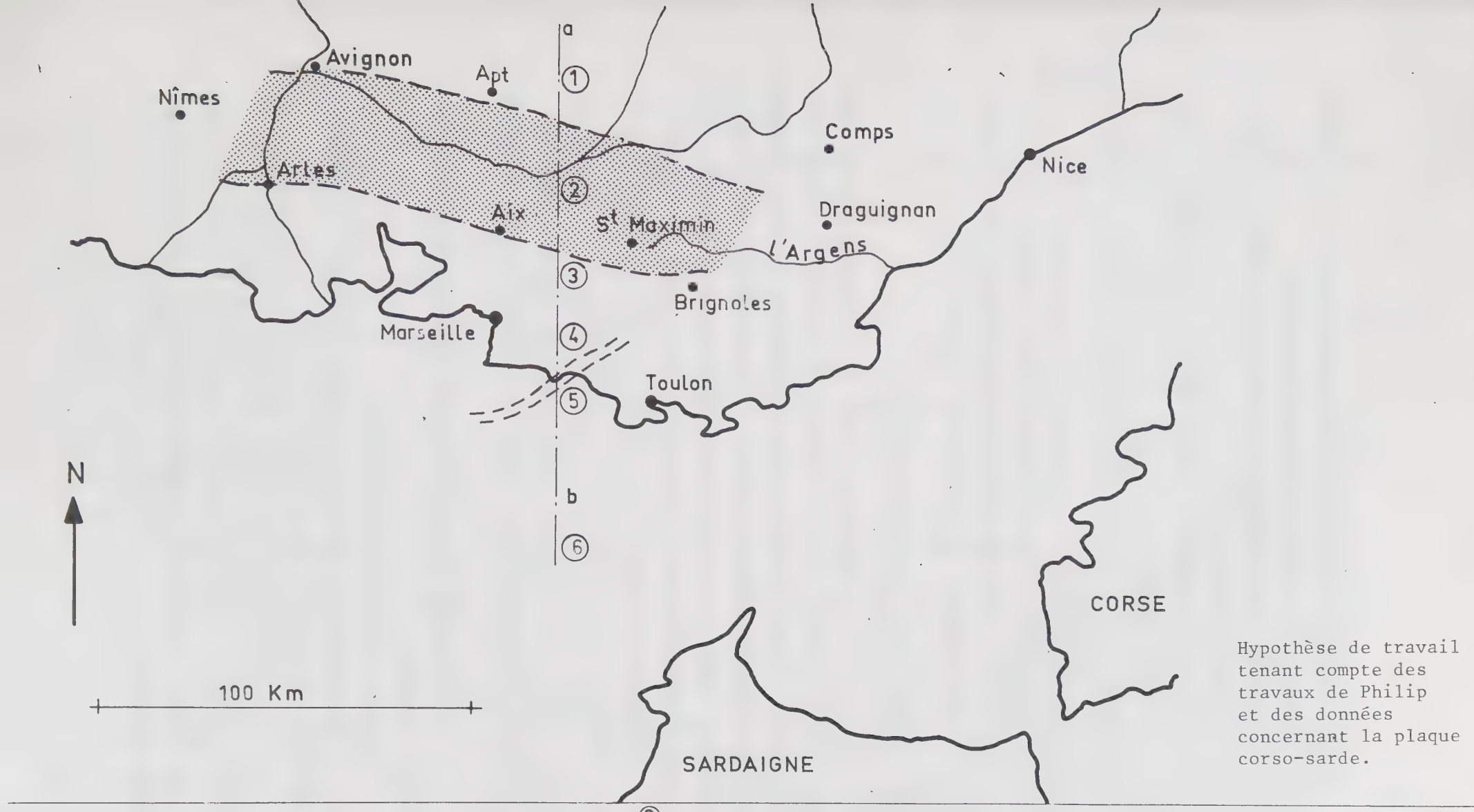
En résumé, la teneur moyenne en alumine et, surtout, la relative abondance du chrome, élément trace particulièrement caractéristique des bauxites, permettent d'envisager pour l'Albien un rôle de roche mère très plausible.

I-1-3 - La période postcénomanienne :

1) La Provence bauxitique :

Pour la Provence, le Crétacé supérieur est une période charnière, car la mer revient et envahit graduellement la presque totalité du territoire, puis elle se retire définitivement ; c'est la fin de l'histoire marine de la Provence, en même temps que le début des grands mouvements tectoniques. La transgression se manifestera d'une manière complexe, en plusieurs épisodes ; de même elle affectera de manière inégale la Provence dont la paléogéographie à cette période reste partiellement inconnue. La surrection des Maures ne se produisant qu'à l'Oligocène, on peut penser qu'à l'emplacement de ce massif se trouvait la mer qui formait une sorte de détroit entre le bombement durancien au Nord et le massif paléozoïque au Sud (Baléares, Sardaigne, Corse). Ce détroit était localement subsident (fosse sud-provençale, Philip, 1970).

La morphologie du massif paléozoïque est difficile à imaginer; on peut supposer que la ride méridionale située entre St Cyr et Bandol en constituait une marche septentrionale (Philip, 1970) car, du fait d'une lacune stratigraphique prolongée, le Muschelkalk n'y est transgressé qu'au Santonien.



Hypothèse de travail tenant compte des travaux de Philip et des données concernant la plaque corso-sarde.

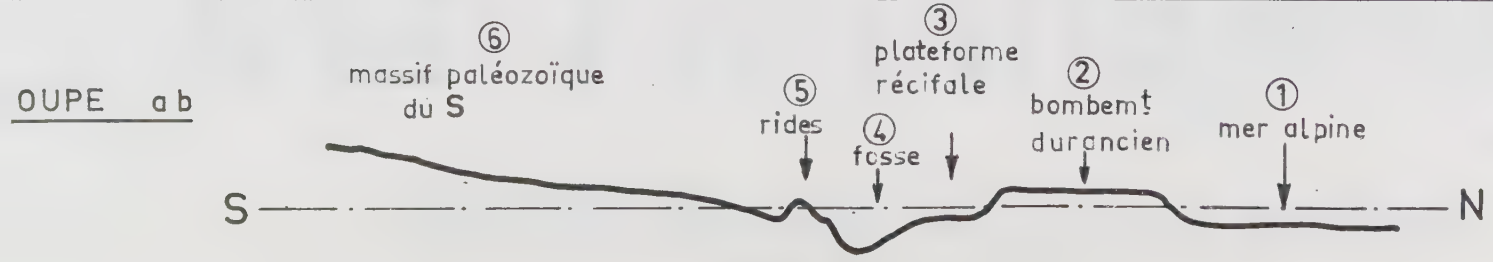


Schéma de la Provence au Crétacé supérieur

FIG. I-6

- Sur la figure I-6 nous avons essayé de donner un schéma de la paléogéographie de la Provence au Crétacé supérieur.

La coupe N-S représente successivement les domaines suivants :

1 - La mer alpine,

2 - L'aire continentale septentrionale, c'est-à-dire le bombement durancien,

3 - Une mer de faible profondeur où se construit la plate-forme récifale,

4 - Une fosse marine à sédimentation subsidente,

5 - Un système de rides épisodiquement exondées,

6 - L'aire continentale paléozoïque groupant, d'Ouest en Est les Baléares, la Sardaigne et la Corse.

Le Cénomanien moyen et supérieur :

- Dès la fin du Cénomanien inférieur et pendant tout le Cénomanien moyen et supérieur, la mer transgresse la partie occidentale des terres exondées car les mouvements épirogéniques ont été plus accentués à l'Est. Le Cénomanien repose, en effet, sur des terrains de plus en plus anciens, d'Ouest en Est, par exemple Aptien-Albien inférieur à St Pons (Ouest de la Ste Baume) et Urgonien à Chibron (Est de ce massif).

La mer cénomanienne (voir fig.I-7) envahit les massifs de la Nerthe, d'Allauch, les bords Sud de la Sainte Baume, le bassin du Beausset et s'arrête à l'Est dans la région de Brignoles. Cette extension orientale est d'ailleurs mal définie car la limite observée à Camps-la-Source correspond à une limite d'érosion et non de sédimentation.

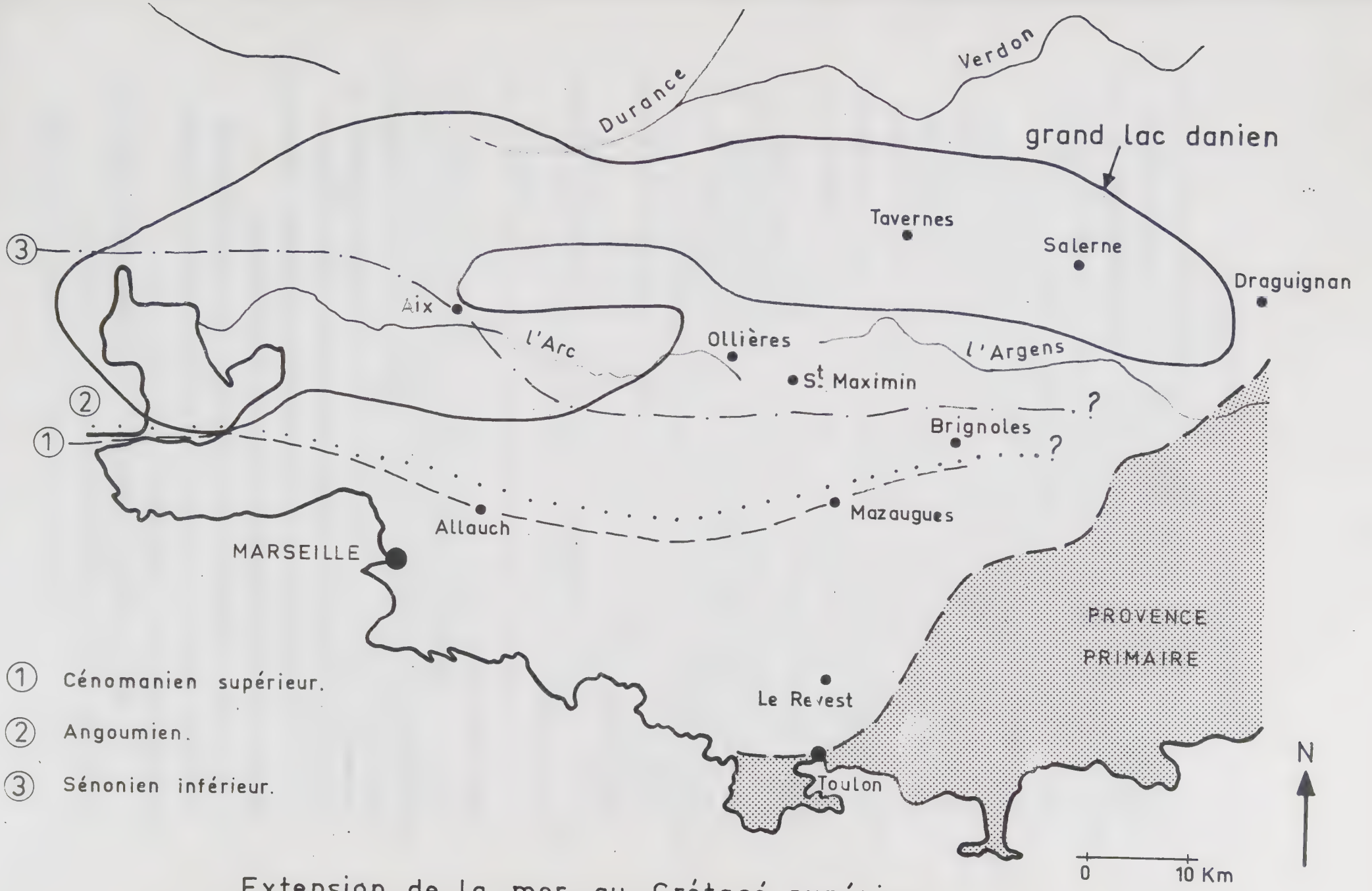
- Le Cénomanien recouvre ainsi les gisements de bauxite du Revest et d'Allauch.

Au point de vue stratigraphique,

- le Cénomanien inférieur correspond à un faciès de rivage, avec des grès, des sables, des calcaires siliceux.

- le Cénomanien supérieur est généralement constitué par des calcaires à rudistes formant une grande plate-forme récifale.

Localement, dans le bassin du Beausset, ce calcaire est précédé d'un horizon lagunaire ou saumâtre (marnes et calcaires marneux du faciès gardonien).



Extension de la mer au Crétacé supérieur

Les rivages septentrionaux

FIG. I-7

Le Turonien :

Au Ligérien des mouvements épirogéniques affectent les terres exondées du Nord et les rides méridionales ; il en résulte un retrait localisé de la mer attesté par une lacune stratigraphique dans les massifs de la Sainte-Baume, d'Allauch, de la Fare, de la Nerthe, tandis que, sur l'auréole septentrionale du Bassin du Beausset, le Ligérien très condensé présente un faciès caractéristique de haut-fond.

Cette régression accentue l'érosion sur les terres émergées ; les dépôts cénomaniens sont partiellement décapés et les territoires ainsi pénéplanés vont être facilement envahis par la mer angoumienne.

Cette transgression du Turonien supérieur est plus étendue géographiquement que celle du Cénomanien puisqu'au Nord elle atteint la zone centrale de la Sainte-Baume, tandis qu'à l'Est elle dépasse nettement Brignoles (présence à Pélicon de 6 m de Turonien).

Mais cette transgression est de faible amplitude, hésitante ; des lacunes importantes frangent les terres encore émergées tandis qu'au large s'édifient de puissants dépôts récifaux. En même temps, la fosse sud-provençale est le siège d'une sédimentation détritique, d'allure deltaïque, due sans doute à un rajeunissement du relief de l'aire continentale paléozoïque.

Ainsi, à l'Angoumien, la mer recouvre la bauxite de Mazaugues et de Pélicon.

Au point de vue stratigraphique, les faciès du Turonien sont donc très variés.

- Le Ligérien est représenté par des faciès terrigènes, très détritiques dans le Sud de la fosse provençale (poudingues et grès du cap Canaille), plus fins à l'Est et au Nord (marnes et calcaires marneux à ammonites de Cassis) et par des faciès littoraux sur la bordure septentrionale du bassin du Beausset (calcaires noduleux, bréchoïdes).

- L'Angoumien récifal (calcaires à rudistes) est bien développé dans le bassin du Beausset, au Sud de la Sainte-Baume.

Plus au Nord (Allauch, aire centrale de la Sainte-Baume) le faciès est saumâtre, avec des grès, des calcaires sableux à intercalations argileuses ou ligniteuses.

Dans la fosse sud-provençale les sédiments sont entièrement détritiques (grès et conglomérats).

Le Sénonien :

Le Sénonien inférieur (Coniacien - Santonien) correspond au maximum d'extension de la mer provençale ; puis à la fin du Santonien la mer régresse, les territoires émergés poursuivent leur mouvement d'exhaussement, permettant l'installation de lacs immenses.

- Le Coniacien est largement transgressif vers le Nord et l'Est. Une vaste plate-forme récifale s'étend sur toute la Sainte-Baume et vers l'Est, dans le synclinal du Val, dépasse le Val. La disparition du Coniacien à l'Ouest de Vins est due à l'érosion car le faciès ne montre aucune influence littorale.

Au point de vue stratigraphique, le Coniacien est représenté par des calcaires à rudistes et par des calcaires sableux.

- Au Santonien, l'extension de la mer est maximale en surface mais en même temps la profondeur diminue ; le rivage atteint Vins, au Santonien inférieur puis, à la fin du Santonien se produit une régression générale et ce sera la fin de l'histoire marine de la Provence.

Au moment de l'extension maximale de la mer des territoires étendus sont restés émergés, au Nord et à l'Est.

Ainsi, la mer a recouvert la bauxite au Nord de Brignoles (synclinal du Val), en s'arrêtant aux environs de Vins : elle n'a pas atteint les gisements des Alpilles, de Lambesc, d'Ollières, ni ceux du Haut-Var.

- Les faciès du Santonien sont variés ; il s'agit, soit de calcaires à rudistes, soit de formations détritiques.

Dans le bassin du Beausset de puissantes séries deltaïques sont constituées par des grès grossiers surmontés par des grès plus fins, grano-classés, avec des intercalations de marnes calcaires.

Ailleurs, le Santonien est représenté par des calcaires à rudistes mais on y trouve souvent des intercalations détritiques.

En outre, dans le massif de la Sainte Baume et d'Allauch, le haut de la formation tend vers un faciès saumâtre (calcaires argileux pyriteux et fétides).

- Au Campanien, la sédimentation est, d'abord, généralement lagunaire et saumâtre puis franchement lacustre (Valdo-Fuvélien).

Ces formations continentales vont constituer le toit des bauxites qui n'ont pas été auparavant recouvertes par la mer : il s'agit

en particulier des gisements de l'Est de Vins au Vieux-Cannet et de ceux qui sont situés sur la bordure de la Durance.

Seules les bauxites du Haut-Var ont un toit plus récent, Rognacien ou Dano-Eocène.

Au point de vue stratigraphique, le Valdonnien (Campanien inférieur) est représenté par des marno-calcaires gris foncé très fossilifères avec des intercalations d'argiles et de grès ; souvent le faciès est entièrement détritique (sables fluviatiles du synclinal Val-Vins en particulier).

- Le Fuvélien (Campanien supérieur) est constitué par des calcaires argileux et des lignites qui ne sont importants que dans le bassin de l'Arc (Gardanne). Ce sous-étage diminue, d'ailleurs, de puissance vers l'Est et disparaît aux environs de Vins.

- Le Maestrichtien correspond à une période charnière, car des mouvements orogéniques importants vont modifier de façon soudaine des territoires pratiquement pénéplanés.

Des reliefs s'érigent, amorçant les structures synclinales actuelles.

Un nouveau réseau hydrographique alimente une gouttière creusée au Sud de l'arc triasique de Carcès et s'élargissant à l'Ouest, dans le bassin de l'Arc. En Provence, le Maestrichtien est généralement discordant aux limites des bassins.

- Le terme inférieur, le Bégudien est représenté soit par des conglomérats à ciment souvent rougeâtre et dont les éléments proviennent de l'érosion des terrains jurassiques et crétacés, soit par des alternances de calcaires blancs lacustres et d'argiles gréseuses plus ou moins rutilantes.

- le terme supérieur, le Rognacien est représenté généralement par des argiles rouges et des grès, contenant des oeufs et des os de reptiles ; c'est la formation bien connue par les oeufs de Dinosaures de la Sainte Victoire.

Les mouvements orogéniques commencés au Bégudien se sont poursuivis pendant le Rognacien. Un lac immense ou plutôt un ensemble de lacs a fini par s'installer au milieu de la Provence, depuis Martigues jusqu'aux environs de Draguignan, indice d'un relèvement général du relief. D'ailleurs, localement, des brèches attestent le caractère transgressif du Rognacien.

A la fin de cette période, le climat chaud et humide devient plus sec, le grand lac central s'assèche graduellement et les dinosaures disparaissent.

Il faut noter que les formations rognaciennes vont servir de toit aux gisements de bauxite du Haut-Var et de la bordure Sud de la Durance.

Cette présence de Rognacien dans le toit des bauxites revêt un intérêt particulier du fait d'une corrélation avec la genèse de la gibbsite, ainsi que nous le verrons, dans la conclusion de notre mémoire.

Le Tertiaire :

C'est une ère importante par ses mouvements orogéniques responsables de la mise en place des structures actuelles, en Provence et dans les Alpes.

Par contre la sédimentologie ne présente qu'un très faible intérêt dans le problème des bauxites, la présence d'un toit tertiaire, étant exceptionnelle, sinon douteuse. En effet, l'Eocène supposé servir de toit à quelques rares gisements du Haut-Var est difficile à différencier du Rognacien et, dans ces cas, il vaut mieux parler d'un recouvrement dano-éocène.

2) Le synclinal Val-Vins :

Le Coniacien :

C'est le toit le plus ancien, dans la région. Extrêmement réduit (1 m 50 environ d'épaisseur) il n'est représenté que dans la zone occidentale du synclinal Val-Vins ; il s'agit d'un calcaire à milioles, compact.

La composition minéralogique est la suivante :

- minéral majeur : calcite.
- traces : quartz, illite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 1 %

Al_2O_3 ..... 0,5 %

Fe_2O_3 ..... 0,5 ù

Il n'y a pas de matière organique.

Ce toit ne peut donc avoir joué un rôle dans les phénomènes épigénétiques.

Le Santonien :

Il est encore plus réduit, à la fois en épaisseur et en extension géographique, car le Coniacien est localement recouvert d'un très mince dépôt de calcaires sableux correspondant au Santonien inférieur. La composition minéralogique est très proche de celle du Coniacien.

Le Valdonnien :

Ce sous étage correspond aux premiers horizons de Crétacé supérieur continental. Il constitue le toit de la bauxite dans la partie orientale du synclinal Val-Vins à partir d'un point à mi-distance entre Vins et le lac de Carcès, c'est-à-dire là où le mur change, passant de Jurassique dolomitique à Bathonien.

Dans la partie occidentale du synclinal Val-Vins, le Valdonnien est représenté par une puissante (100 m environ) série détritique (sables arkosiques, grès) avec des passées d'argiles lagunaires noires.

Localement, aux Lambès (Ouest de Vins), le faciès du Valdonnien est saumâtre : il s'agit de calcaires à Characées (notice Carte géologique au 50.000e).

Ces brèches et ces calcaires lacustres se retrouvent dans toute la partie occidentale du synclinal Val-Vins.

La composition minéralogique des grès est la suivante :

- minéraux majeurs : quartz, feldspath, muscovite.
- minéral mineur : kaolinite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 60 %

Al_2O_3 ..... 24 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

Il n'y a pas de matière organique dans les grès, mais des passées d'argiles noires en contiennent en forte teneur.

- L'importance de la fraction siliceuse de ce toit est à retenir car c'est à elle qu'est attribuée l'origine des phénomènes de resilicification.

Le Fuvélien :

Il n'affleure nettement qu'à l'Ouest de Vins sous forme de calcaires fétides très fossilifères et de marnes jaunes, le tout d'environ 40 m d'épaisseur. Dans la zone de Peygros il est vraisemblablement présent mais impossible à différencier du Valdonnien.

La composition minéralogique est la suivante :

- minéraux majeurs : calcite, quartz, illite.
- minéraux mineurs : kaolinite, goethite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 20 %

Al_2O_3 ..... 5 %

Fe_2O_3 ..... 1 %

La teneur en matière organique est notable.

Le Maestrichtien (Bégudien) :

Il est présent dans toute la partie occidentale du synclinal Val-Vins. Représenté par des argiles bariolées, des grès et des poudingues, il constitue l'horizon terminal du toit des bauxites de la région ci-dessus. Sa puissance est faible, de l'ordre de quelques mètres.

La composition minéralogique des grès est la suivante :

- minéraux majeurs : quartz, muscovite.
- minéraux mineurs : goethite, kaolinite.

L'analyse chimique donne :

SiO_2 ..... 50 %

Al_2O_3 ..... 25 %

Fe_2O_3 ..... 5 %

Il n'y a pas de matière organique.

Remarque : Avec le Bégudien se termine la liste des terrains postbauxitiques si l'on excepte quelques rares placages vindoboniens entourant de loin le synclinal Val-Vins ou des alluvions récentes s'étendant entre Vins et le lac de Carcès.

- DEUXIEME PARTIE -

LES MÉTHODES D'ÉTUDE

II-1 - INTRODUCTION.

La part réservée aux méthodes est particulièrement développée car il est certain que les résultats obtenus et surtout leur interprétation dépendent des méthodes, du type d'appareillage et de son utilisation. Aussi nous efforcerons nous de préciser les techniques opératoires en sorte que nos résultats puissent être comparés avec ceux obtenus par d'autres chercheurs.

C'est dans cette optique que les diagrammes sont tous reproduits directement par photocopie, car le fait de redessiner un tracé, pour améliorer la présentation, entraîne forcément une interprétation toujours un peu subjective.

Par ailleurs nous insisterons spécialement lorsqu'il s'agira de techniques peu connues ou que nous avons mises au point.

Nous parlerons d'abord, succinctement des méthodes générales d'étude puis, beaucoup plus longuement des techniques spécifiques.

La diffraction des rayons X est évidemment le moyen d'investigation essentiel, mais nous avons également, et, accessoirement utilisé l'analyse thermique différentielle ainsi que l'analyse chimique.

II-2 - LES METHODES D'ETUDE GENERALES.

II-2-1 - Diffraction des rayons X :

L'appareillage suivant a été utilisé : un diffractomètre avec compteur G.M. et enregistreur, des chambres Debye-Scherrer classiques, une chambre à monochromateur.

Avec un générateur Philips PW 1010 les quatre fenêtres ont été employées, à savoir :

- 2 chambres Philips de précision correspondant aux deux foyers ponctuels.
- le goniomètre PW 1050 devant l'un des foyers linéaires.
- une chambre Nonius à monochromateur devant l'autre foyer linéaire.

Les échantillons étudiés étant fréquemment ferrugineux, et afin de permettre l'utilisation des quatre fenêtres, nous avons choisi un tube à anode de cobalt de 1000 W mais qui ne fonctionnait que sous 800 w (40 KV x 20 mA). Le foyer mesurait 0,16 x 12 mm.

II-2-1-1. - Chambre Philips :

La circonférence étant de 360 mm, la dispersion est de 2 mm par angle θ. Les échantillons finement broyés dans un mortier d'agate étaient introduits dans un tube en verre de Lindemann de 0,3 mm de diamètre intérieur. Le tube, à son tour centré sur l'axe horizontal de la chambre tournait autour de cet axe à la vitesse de 1 tour/minute pour régulariser le noircissement des raies. Avec un limitateur de 0,5mm les temps de pose étaient en moyenne de 4 à 5 heures avec un film à double émulsion KODIREX.

L'avantage de cette chambre est de permettre l'analyse de très petits échantillons, de l'ordre du mm^3.

Remarque : le film à simple émulsion n'a pas été utilisé car les temps de pose sont plus longs et le gain en résolution s'est révélé peu appréciable dans nos conditions opératoires.

II-2-1-2. - Chambre Nonius :

Construite sur le principe de la chambre à monochromateur de Guinier elle permet d'étudier en même temps quatre échantillons, les diagrammes s'inscrivant sur quatre bandes parallèles ce qui facilite des comparaisons rapides.

Elle n'est pas d'usage aussi général que la chambre précédente ; en particulier, on ne peut enregistrer les raies en retour. Mais, du fait de sa grande dispersion (4 mm par degré θ) et de son bon contraste, nous l'avons utilisée dans quelques cas, pour mettre en évidence des raies très faibles.

- Son inconvénient est d'exiger une plus grande quantité d'échantillon, 10 mm^3 environ.

Le produit, toujours finement broyé, est mélangé avec un peu de collodion et appliqué en une couche fine sur un film de cellophane.

- Le porte échantillon oscille dans son plan afin d'obtenir des raies régulières.

- Les temps de pose sont de l'ordre de 3 heures avec un film à simple émulsion (la monocouche s'impose du fait de l'obliquité des rayons diffractés, surtout pour les grands angles).

II-2-1-3. - Diffractomètre à compteur G.M. :

Le goniomètre vertical classique PW 1050 a été utilisé, soit tel quel, soit équipé du monochromateur arrière PW 1152.

II - 2-1-3-1. - Goniomètre tel quel :

Pratiquement indispensable pour l'étude des argiles le diffractomètre présente l'avantage de l'enregistrement direct du profil des raies et permet un dosage quantitatif des phases cristallines. Son inconvénient est de nécessiter une quantité importante de produit.

En modifiant le porte-échantillon d'origine il a été possible de réduire le volume minimum, de 200 à 20 mm^3.

Pour les dosages quantitatifs le dispositif fixe classique est remplacé par un porte-échantillon tournant dans son plan de manière à réduire la dispersion des résultats.

Normalement l'échantillon (sous forme de poudre) est tassé, ce qui provoque inévitablement des effets d'orientation. Dans certains cas ces effets sont très gênants ; pour les diminuer nous avons utilisé la technique (maintenant classique) consistant à faire une pâte avec du tétrachlorure de carbone et à la presser contre une lame de verre recouverte d'une feuille de papier. La pression, exercée au moyen d'un serre-joint est transmise par l'intermédiaire d'une plaque de caoutchouc mousse dans le but d'égaliser les contraintes. Il en résulte (dès que la pâte est sèche) une préparation légèrement granuleuse et non orientée. Quand, au contraire, on veut analyser des échantillons orientés on utilise des lames de verre recouvertes du dépôt à étudier.

Le réglage le plus couramment utilisé est le suivant :

- fente de divergence 1°
- fente de réception 0,2 mm
- fente de dispersion 1°
- vitesse du goniomètre 1/2 degré en 2 θ par minute
- sensibilité 800 coups par seconde
- constante de temps 4 seconde
- vitesse de déroulement du papier enregistreur 400 mm/heure (sur le papier 1 mm représente 0,0752 degré en 2 θ).

Remarque 1 : Quand le produit est peu diffractant la sensibilité est augmentée, et inversement.

2 : Quand la définition des raies est mauvaise (état cristallin défectueux) on peut augmenter la constante de temps (8 ou 16 secondes) ce qui entraîne évidemment un nouvel étalonnage des angles 2 θ. Il est également nécessaire de diminuer corrélativement la vitesse du goniomètre.

II-2-1-3-2. - Goniomètre avec monochromateur arrière :

Pour les échantillons manganésifères provoquant une importante fluorescence nous avons utilisé le monochromateur arrière PW 1152, s'intercalant entre la fente de réception et le compteur.

Le cristal courbe de fluorure de lithium élimine le fond continu et les diffusions parasites dues aux effets de fluorescence.

Le fond continu devient horizontal même aux petits angles et n'importe quelle substance peut être analysée. Au début de notre étude nous n'avons pas utilisé en permanence le monochromateur arrière car il diminue d'environ 20 % l'intensité diffractée ; par la suite, disposant d'un générateur plus puissant (PW 1130 - 2 KW), nous avons employé systématiquement le monochromateur avec un tube fonctionnant sous 1200 w (40 KV x 30mA).

Ceci nous a permis d'analyser des dépôts manganésifères apparaissant amorphes avec un appareillage classique.

Remarque 1 : En général, l'utilisation du monochromateur provoque une diminution de l'intensité diffractée nettement supérieure à 20 %. Cette perte a pu être limitée par un réglage du cristal privilégiant le rayonnement Kα1 au détriment de Kα2.

Remarque 2 : Dans une chambre à film il est possible de supprimer partiellement le voile dû à la fluorescence en plaçant sur le film une feuille de papier d'aluminium ; mais cette amélioration n'est pas toujours suffisante.

Avec le monochromateur arrière on enlève le filtre de fer et la fente de dispersion.

Remarque 3 : Pour les échantillons manganésifères dont nous ne disposions que de très petites quantités, nous avons également utilisé la chambre Philips avec une anode de fer ; le film n'est plus voilé mais les poses sont longues, de l'ordre de 24 heures.

II-2-1-4. - Identification des minéraux argileux :

II-2-1-4-1.- Préparation de l'échantillon.

La technique opératoire est inspirée de la méthode utilisée au Centre de Sédimentologie et de Géologie de la Surface de Strasbourg. Les manipulations se succèdent ainsi :

- prélever 2,5 grammes et déliter dans l'eau,
- détruire éventuellement les matières organiques (verser

environ 20 ml d'eau oxygénée à 110 volumes sur les 2,5 grammes d'argiles),

- décalcifier avec HCl N/10, à froid. Quand il n'y a plus d'effervescence, laver plusieurs fois à l'eau distillée en centrifugeant pendant cinq minutes (le lavage est correct quant on ne peut plus centrifuger (à 3.500 t/m environ),
- agiter 30 secondes avec un mixeur (à 10.000 t/m),
- laisser reposer 50 minutes,
- Prélever avec une seringue à 1 centimètre de la surface du liquide, environ 12 ml et déposer une grosse goutte sur 3 lames de verre. Ces lames doivent être parfaitement horizontales (niveau à bulle).
- laisser sécher à l'air libre : on obtient des lames recouvertes d'une très fine couche homogène, l'épaisseur optimum étant de l'ordre de 10 µ.
- chauffer une lame à 500°C pendant 1 heure.
- glycoler une lame en la plaçant dans un dessicateur contenant du glycol éthylénique. Laisser imprégner pendant 6 heures au moins.

Nota : quand la suspension n'est pas stable, avant d'agiter, ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque pour obtenir un pH de 9,5 à 10.

Remarque : pour obtenir des résultats reproductibles il faut opérer dans les mêmes conditions ce qui n'est pas toujours réalisable facilement.

Ainsi, les conditions de séchage des lames peuvent influencer les résultats (Stoll, Millot et Wey, 1964) et nous avons constaté une réduction du pic de la montmorillonite quand la lame séchait dans une pièce à moins de 10 % d'humidité. L'épaisseur du dépôt est également importante (Ehrmann, 1967) et nous nous sommes efforcés d'obtenir des agrégats translucides de 10 µ d'épaisseur.

II-2-1-4-2. - Examen au diffractomètre.

On étudie suivant la méthode classique (Lucas, Camez et Millot, 1959) trois lames par échantillon : état normal (N), chauffé à 500°C (Ch), glycolé (G).

Les diffractogrammes enregistrés dans le domaine 18 à 7 Å sont dépouillés avec le tableau II-1 qui donne la position du plan de base.

TABLEAU II-1

IDENTIFICATION DES ARGILES

PLANS DE BASE

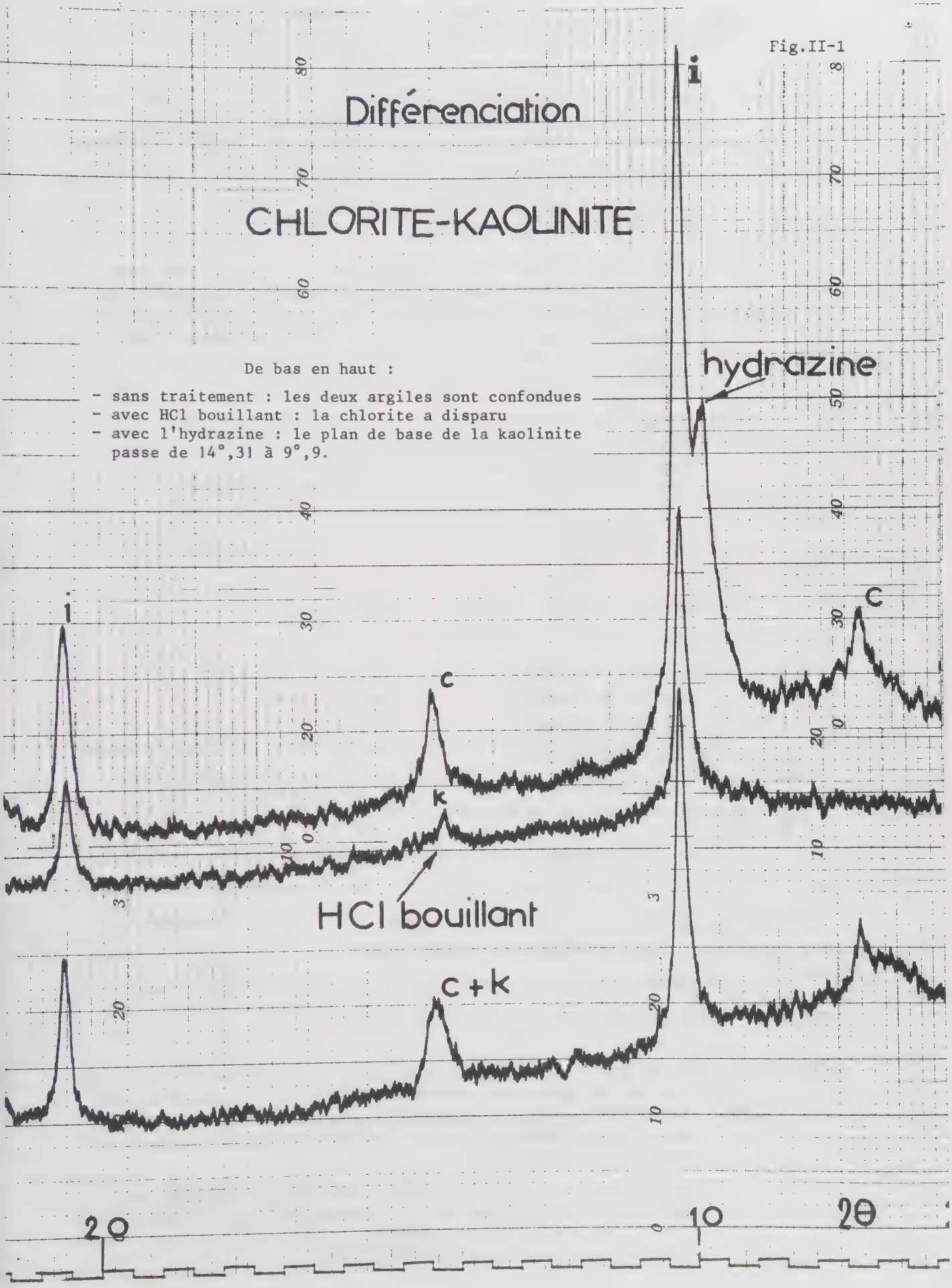
18	16	14	13	12	11	10	7,1	Néant	dÅ
5,7	6,4	7,3	7,9	8,5	9,3	10,3	14,4		2θCo
4,9	5,5	6,3	6,8	7,3	8,0	8,8	12,4		2θCu
							N G	Ch	K
						N G Ch			I
						N G		Ch	A
				N G		Ch			S
G		N				Ch			M14
G				N		Ch			M12
		N G Ch							Ch
		N G				Ch			V
	G	N				Ch			M14-V
	G	N		Ch					M14-Ch
	G		N			Ch			M12-V
	G		N	Ch					M12-Ch
		N G		Ch					Ch-V
		G		N		Ch			I-M14
		G			N	Ch			I-M12
				N G Ch					I-Ch
				N G		Ch			I-V
1									2

Légende 1 : état : N : Normal ; G : Glycolé ; Ch : 500°C

2 : minéraux - K : kaolinite, I : illite, A : attapulgite
S : sépiolite, M14 : montmorillonite à 14 Å,
M12 : montmorillonite à 12 Å, Ch : chlorite,
V : vermiculite.
Lettres doubles : interstratifiés.

(colonne de droite)

Fig.II-1


Différenciation
CHLORITE-KAOLINITE
De bas en haut :
- sans traitement : les deux argiles sont confondues
- avec HCl bouillant : la chlorite a disparu
- avec l'hydrazine : le plan de base de la kaolinite passe de 14°,31 à 9°,9.
i
c
k
hydrazine
HCl bouillant
c+k
2θ

Remarque 1 : Différencier la kaolinite de la chlorite a longtemps constitué un problème épineux. Le traitement au Dimethylsulfoxyde (Garcia et Camazano, 1968) est long et incomplet. Par contre l'utilisation de l'hydrazine (Wada et Yamada, 1968) résoud le problème, la chlorite n'étant pas affectée par le traitement tandis que le plan de base de la kaolinite passe de 7,18 à 10,36 Å.

Nous avons constaté que la méthode la plus simple consiste à faire une pâte de l'échantillon décalcifié avec l'hydrazine hydratée. Le résultat est très net comme le montre la figure II-1 représentant trois diffractogrammes d'une argile oligocène de Marseille-Saint André, de constitution complexe (illite + montmorillonite + kaolinite + chlorite).

Le diagramme du milieu correspond au traitement avec HCl 10N bouillant, qui laisse intacte la kaolinite et ne détruit que la chlorite. Mais cette technique n'est pas sûre car certaines chlorites résistent à cette attaque.

1) Le diagramme du bas (poudre tassée) montre les pics successifs :

chlorite : (2θ = 7°,22 - d = 14,22 Å)

illite : (2θ = 10°,28 - d = 9,98 Å)

chlorite + kaolinite : (2θ = 14°,35 - d = 7,16 Å)

illite : (2θ = 20°,56 - d = 4,99 Å)

2) Le diagramme du milieu (attaque HC110N bouillant, poudre tassée) montre la disparition de la chlorite ; du pic composite à 7,16 Å il reste le pic de la kaolinite (2θ = 14°,31 - d = 7,18 Å).

3) Le diagramme du haut (pâte hydrazinée) montre le déplacement du pic à 7,18 Å de la kaolinite, à 10,36 A°. Le deuxième plan de la chlorite (2θ = 14°,44 - d = 7,11 Å) est bien isolé. L'ensemble du diagramme est d'ailleurs nettement amélioré.

En somme l'hydrazine joue envers la kaolinite un rôle analogue à celui du glycol pour la montmorillonite.

Remarque 2 : Normalement l'expansion sous l'influence du glycol ne se produit qu'avec les montmorillonites mais certaines vermiculites peuvent présenter le même phénomène : heureusement ce gonflement n'a pas lieu si ces vermiculites sont saturées en magnésium.

Nous avons donc, par mesure de précaution, traité les échantillons contenant de la montmorillonite avec une solution 1N de $MgCl_2$. Cela présente en outre l'avantage d'homogénéiser les espaces interfoliaires.

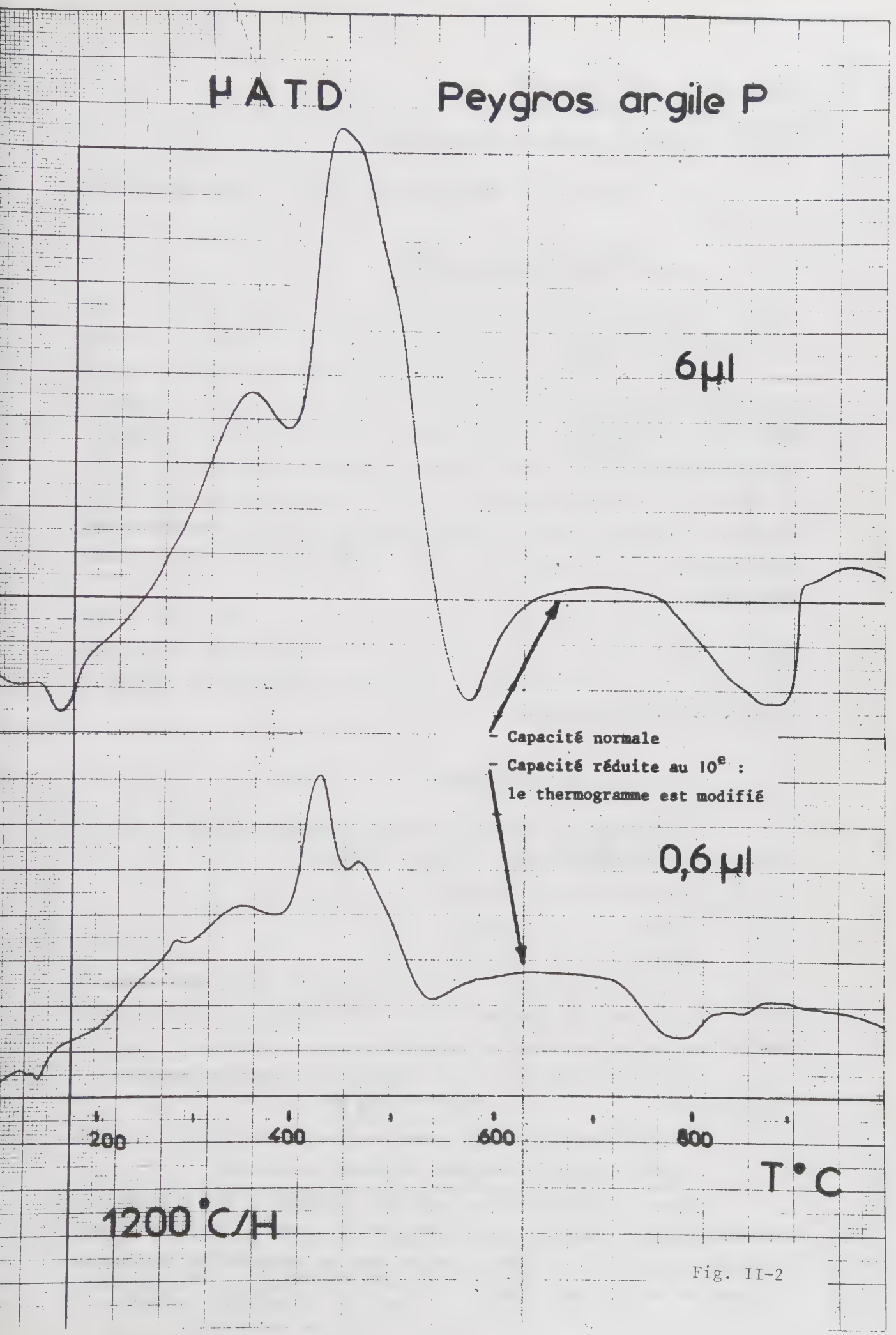

HATD
Peygros argile P
6µl
- Capacité normale
- Capacité réduite au 10e :
le thermogramme est modifié
0,6 µl
200
400
600
800
T°C
1200°C/H

Fig. II-2

II-2-2 - Analyse thermique différentielle :

Nous avons utilisé deux appareils selon la quantité de matière disponible.

II-2-2-1 - Micro-analyseur BDL :

Cet appareil fourni par la Société B.D.L. est très utile lorsque l'on ne dispose que de très petites quantités de matière. Il existe trois sortes de têtes de mesure de capacité respective 0,6 - 6 - et 25µl. Nous avons choisi le modèle de 6µl car le plus petit est très fragile ; même si l'on ne dispose que du dixième de cette quantité une analyse est quand même possible comme le montre la figure II-2. Mais le tracé est modifié : jusqu'aux environ de 500°C la résolution des pics exothermiques est nettement améliorée tandis que les pics endothermiques sont moins marqués - en revanche après 500°C le diagramme est difficilement exploitable.

On peut obtenir plusieurs programmes de chauffage 300 - 600 - 900 et 1.200°C/heure, soit à l'air libre, soit avec un gaz protecteur. A grande vitesse (voir fig.II-3) les pics sont amplifiés et décalés vers les grandes températures.

II-2-2-2 - Macro-analyseur :

Cet appareil a été mis au point au laboratoire, avec des éléments fournis par diverses sociétés, à savoir :

Tête de mesure : NETZSCH
Fours : ADAMEL
Enregistreur : SEFRAM

Le montage comprend deux fours commutés sur le même enregistreur ; cela permet, de doubler le rendement (pendant que le premier four refroidit, le deuxième est en marche).

Deux têtes sont utilisées suivant la quantité de matière disponible :

- tête classique avec creuset en platine de 1 ml.
- tête spéciale avec bloc de nickel de 0,2 ml.

Avec la deuxième tête on ne peut dépasser 1.000°C tandis que la première peut supporter une température de 1.400°C. Avec le macro-analyseur on peut aussi, dans certains cas, se contenter du dixième de la capacité normale des têtes.

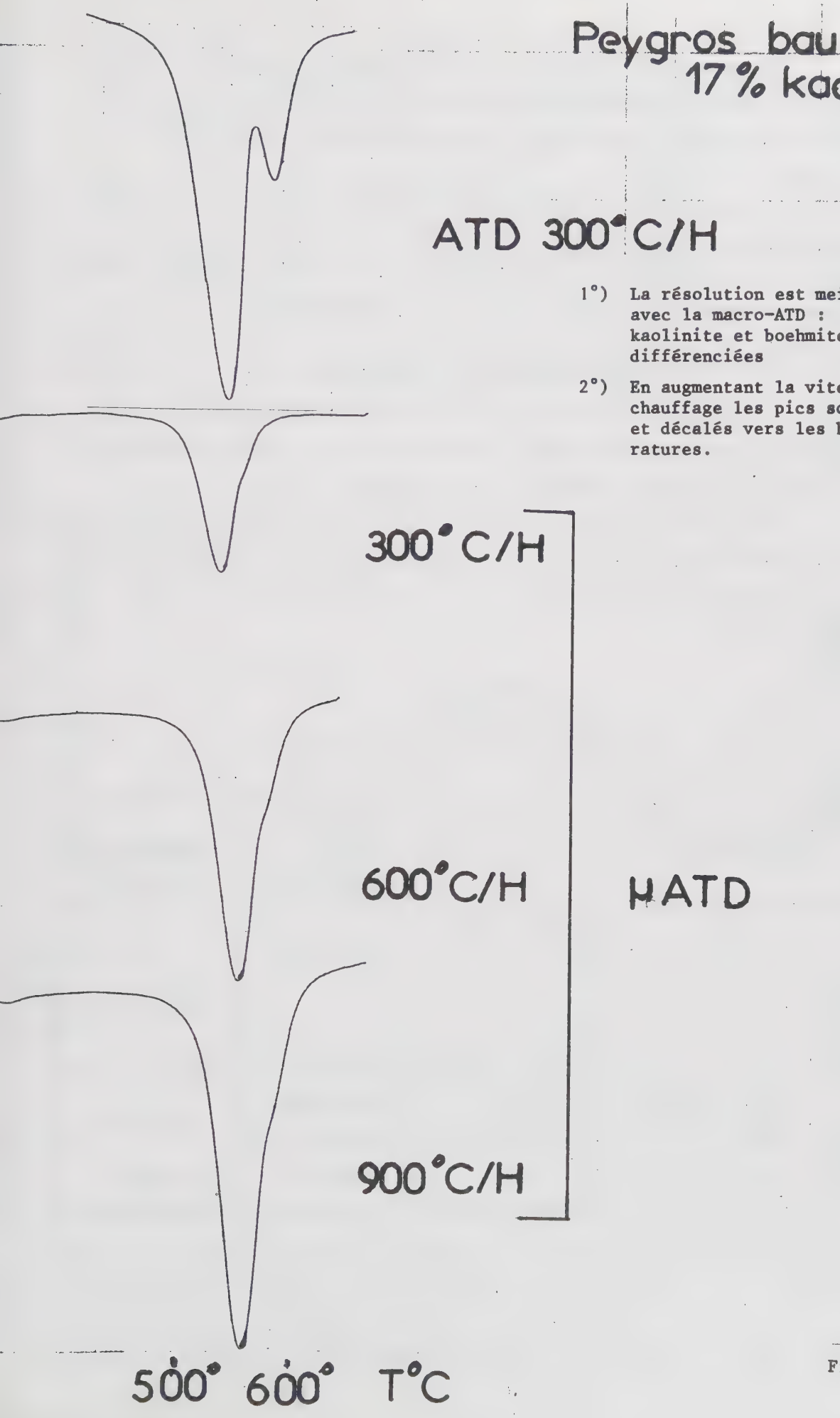

Peygros bauxite 2
17 % kaolinite
ATD 300°C/H
1°) La résolution est meilleure avec la macro-ATD : kaolinite et boehmite sont différenciées
2°) En augmentant la vitesse de chauffage les pics sont amplifiés et décalés vers les hautes températures.
300°C/H
600°C/H
900°C/H
μATD
500° 600° T°C

Fig. II-3

Disposés verticalement les fours peuvent atteindre 1.250°C. Nous avons choisi un chauffage linéaire de 300°C/heure mais il est très facile d'en changer, en mettant un autre guide sur le tambour de programme.

L'enregistreur est une table traçante "LUXYTRACE" ; le déplacement suivant l'axe des x est obtenu par la tension délivrée par un thermocouple placé dans un creuset rempli d'une substance inerte (kaolin calciné). Le tracé correspond donc à Δ t en fonction de t.

II-2-2-3 - Usage de l'analyse thermique :

La figure II-3 montre que le pouvoir de résolution est meilleur avec la macro-analyse mais c'est la quantité de matière disponible qui impose le choix de l'appareil (voir tableau II-2).

Par ailleurs, dans le cas de mélange très simple (bauxites) l'A.T.D. permet une estimation quantitative, comme le montre la figure II-4, où le pic de la kaolinite augmente proportionnellement à sa teneur relative.

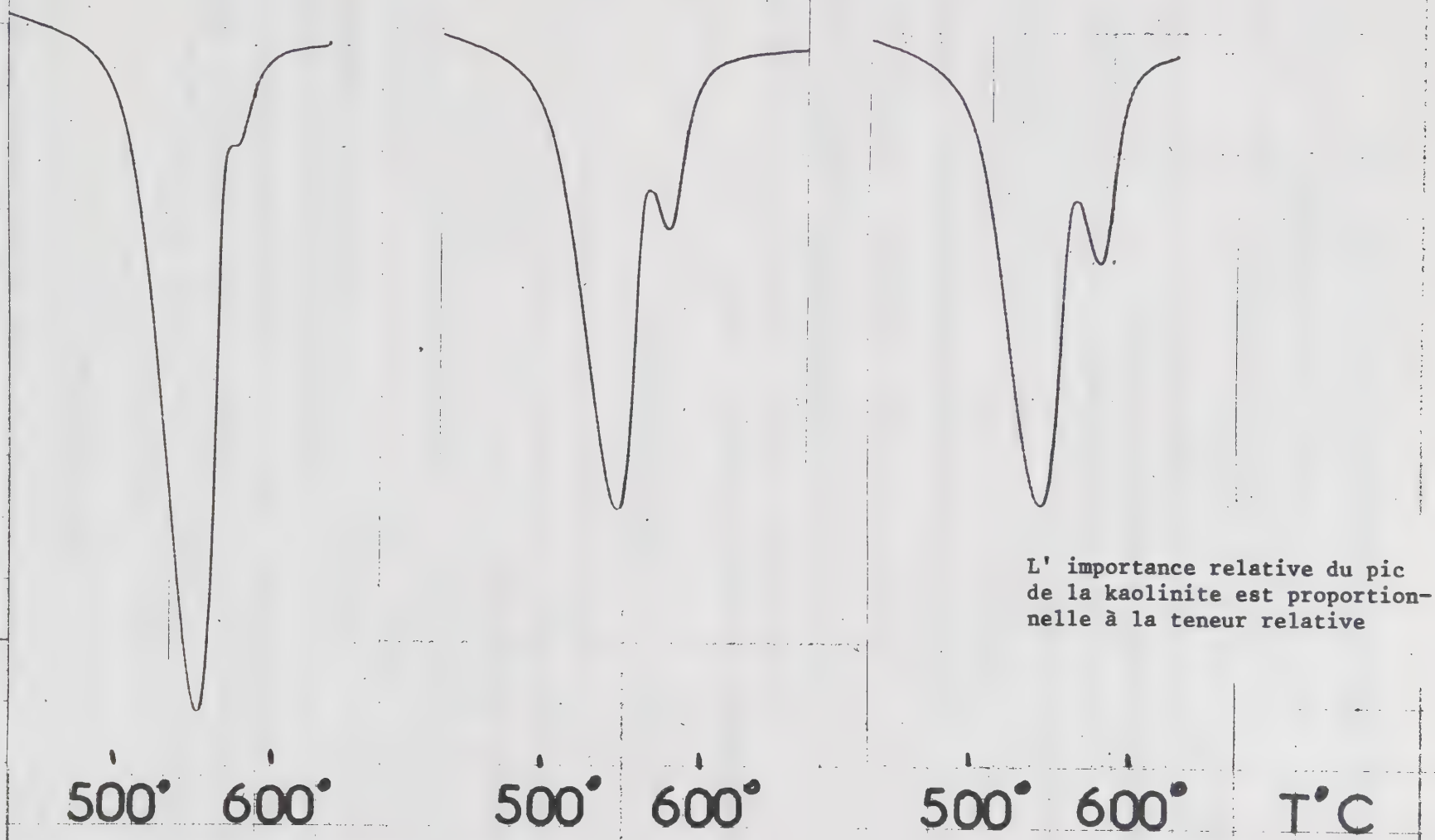
TABLEAU II-2

Utilisation des thermo-analyseurs

<table>
<tr><th rowspan="2">Volume d'échantillon disponible en µl</th><th colspan="3">APPAREILS</th></tr>
<tr><th>B D L</th><th>NETZSCH creuset Ni</th><th>NETZSCH creuset Pt</th></tr>
<tr><td>< 0,6</td><td>impossible</td><td rowspan="3">impossible</td><td rowspan="4">impossible</td></tr>
<tr><td>0,6
6
20</td><td>possible</td></tr>
<tr><td>100</td><td rowspan="3">normale</td></tr>
<tr><td>200
1000</td><td>possible</td><td rowspan="2">possible</td></tr>
<tr><td>>1000</td><td>normale</td><td>normale</td></tr>
</table>

ATD Bauxite Peygros

Fig. II-4



L' importance relative du pic de la kaolinite est proportionnelle à la teneur relative

% kaolinite	6	16	22

II-2-3 - Analyses élémentaires :

Elles ont été utilisées dans deux domaines :

1 - dosage du fer et de l'aluminium au cours de l'étude des hématites alumineuses de synthèse.

2 - dosage des éléments majeurs ou en traces pour confirmer certaines déterminations minéralogiques.

N'ayant reçu que tardivement un appareillage d'analyse (par absorption atomique) nous avons dû avoir recours à plusieurs organismes:

- Le laboratoire de Géologie appliquée du professeur Nicolas à Paris.
- Le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy).
- Le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Orléans)
- Le Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie Atomique (Châtillon-sous-Bagneux).

Au laboratoire, nous avons surtout procédé à des analyses concernant le carbone, le soufre et l'azote.

II-2-3-1 - Analyse de l'azote :

Le procédé classique de Kjeldhal a été utilisé, mais avec de grandes difficultés, dues surtout à l'impossibilité de minéraliser complètement les échantillons. Ces difficultés de dosages de l'azote dans les sédiments ont été signalées par Steward et Porter (1962), qui préconisent l'utilisation d'acide fluorhydrique pour obtenir une minéralisation complète. Nous n'avons pu employer une telle méthode et nos résultats ont été dispersés, avec des teneurs en azote comprises entre 0,05 et 0,17 % ; le fait que nous ayons trouvé de l'azote dans les échantillons de bauxite dépourvue de matière organique permet d'envisager la présence d'azote inorganique (nitrate, par exemple). Mais la dispersion des résultats nous a incité à ne pas tenir compte de ce dosage aux chiffres peu significatifs.

II-2-3-2 - Analyse du carbone :

Le carbone est dosé sous forme de CO_2 produit par la décomposition thermique de l'échantillon dans un four électrique. La méthode est utilisée couramment pour doser le carbone dans les aciers. Les échantillons sont au préalable débarrassés de leurs carbonates éventuels avec de l'acide chlorhydrique.

Les teneurs trouvées ont toujours été faibles, la plus forte étant de 1,80 %.

II-2-3-3 - Analyse du soufre :

Le soufre est dosé sous forme de SO_2 qui est ensuite oxydé en SO_4H_2, suivant une méthode utilisée pour les aciers (combustion des échantillons à 1.200°C, sous une légère pression d'oxygène).

Nous avons remarqué pour certains échantillons une libération très lente du SO_2 mais cette stabilité du soufre ne correspond pas à la présence de sulfate, dont la recherche a été négative.

Les teneurs en soufre ont toujours été faibles sauf pour un échantillon qui en contenait 4,4 %.

II-3 - METHODES D'ETUDE SPECIFIQUES.

L'examen aux rayons X a été réalisé en plusieurs phases, suivant un ordre logique :

1 - identification globale et classique des minéraux d'abord sur l'achantillon brut puis traité thermiquement ou chimiquement pour concentrer certains composés mineurs.

2 - étude cristallographique de l'illite, de la kaolinite, de l'hématite, de la goethite, de la boehmite et du manganèse.

Les rayons X ont été également utilisés pour certains dosages quantitatifs.

II-3-1 - Mise en évidence des minéraux mineurs :

Dans les matériaux bauxitiques de la Provence, il est généralement facile d'identifier les minéraux suivants :

- boehmite, gibbsite, hématite, kaolinite, calcite, dolomite, quartz, anatase.

Il n'en est pas de même pour les composés mineurs : rutile, illite, goethite, diaspore, et dans le cas des "argilites" la boehmite.

Remarque : Nous avons constaté que, pour déceler un minéral en très faible teneur, le film de rayons X était plus efficace que le diffractogramme ; par ailleurs il y a intérêt à prendre deux poses, l'une avec l'échantillon tournant, l'autre avec l'échantillon fixe ; en effet, dans le deuxième cas, la

présence de minéraux à grosses cristallites est révélée par une ponctuation des raies Debye-Scherrer.

Mais, pour reculer les limites de détection, un traitement préalable, thermique ou chimique, est indispensable.

II-3-1-1. - Traitement thermique préalable :

Sur un diagramme de rayons X :

1 raie à 4,46 Å indique la présence d'illite (ou mica)

à 3,52 " " " d'anatase

à 3,25 " " " de rutile (le feldspath étant absent).

Quand les teneurs sont très faibles (inférieures à 2 % environ) ces raies n'apparaissent pas ; de même une forte proportion de kaolinite permet difficilement de déceler l'anatase, dont la raie à 3,52 Å disparaît dans la raie $(_{002})$ à 3,56 Å de la kaolinite.

Un traitement de 1 heure à 550°C, qui décompose la boehmite et la kaolinite, permet de déceler le mica et l'oxyde de titane ; mais en présence d'une quantité notable de mica, il n'est pas toujours facile d'identifier l'anatase car sa raie principale à 3,52 Å coïncide avec la raie à 3,48 Å du mica ; on considère alors le triplet du mica :

$d\ (_{023}) = 3,72$ Å

$d\ (_{114}) = 3,48$ Å

$d\ \begin{matrix}(_{024})\\(_{006})\end{matrix} = 3,32$ Å

Quand le mica est seul les deux premières raies sont faibles et la troisième beaucoup plus intense.

Si la deuxième raie est relativement plus intense on est sûr de la présence d'anatase. Mais si l'anatase est en très faible teneur relative, cet effet est peu marqué et le doute subsiste. Dans ce cas un traitement thermique vers 1.100°C s'impose : le mica est détruit et l'anatase se transforme en rutile.

Evidemment, dans ce cas on ne sait pas si initialement, l'oxyde de titane se présentait sous forme d'anatase ou de rutile.

Par ailleurs il est possible d'avoir une idée des teneurs relatives en examinant les diagrammes avant et après cuisson (voir tableau II-3).

TABLEAU II-3

Examen aux Rayons X

Echantillon	Raie visible d en Å	Teneur		
		Mica	Anatase	Rutile
brut	10 et 4,46	forte		
	4,46	moyenne		
	3,52		moyenne	
	3,25			moyenne
chauffé à 550°C	10 à 4,46	faible		
	4,46	très faible		
	3,52		faible	
	3,25			faible
chauffé à 1.100°C	3,35	trace d'oxyde de titane		

II-3-1-2. - Traitement chimique préalable :

La goethite n'est pas facile à identifier en présence d'une forte teneur en kaolinite. En général on considère les trois raies d'intensité comparable de la kaolinite.

$$d\ (0\,2\,0) = 4{,}45\ \text{Å}$$
$$d\ (1\,\bar{1}\,0) = 4{,}35\ \text{Å}$$
$$d\ (1\,1\,\bar{1}) = 4{,}17\ \text{Å}$$

La présence de goethite se traduit par un renforcement de l'intensité de la raie à 4,17 Å.

Remarque : lorsqu'il y a du mica, c'est la raie à 4,45 Å qui devient plus intense.

Lorsque la teneur en kaolinite est trop importante, il faut dissoudre l'argile pour pouvoir déceler la goethite. Par la même occasion on peut mieux examiner l'hématite, l'anatase, la boehmite, etc...

Il s'agit de la classique attaque avec NaOH/2N bouillant, pendant 30 minutes. Pour éviter la formation d'hydroxysodalite, il faut diminuer la prise d'essai, quand la teneur en kaolinite augmente.

A titre d'exemple, un échantillon de Villecroze provenant du sondage 1 du 20.1.1962, entre 128,20 m et 128,30 m (Durand et Mennessier, 1964) et contenant 84 % de kaolinite a été traité 30 minutes à l'ébullition dans les conditions suivantes :

N°	Prise d'essai	réactif	
		quantité	normalité
1	0,5 gr.	2 litres	2N
2	2,5 gr.	0,25 litres	2N
3	2,5 gr.	0,25 litres	4N
4	2,5 gr.	0,25 litres	8N

Les résultats n'ont été satisfaisants que, dans le premier cas, à savoir ; destruction de la kaolinite, pas de formation d'hydroxysodalite.

- dans le cas 2 la kaolinite n'a pas été détruite et il s'est formé un peu d'hydroxysodalite.
- dans le cas 3 la kaolinite a été partiellement détruite et il s'est formé une teneur appréciable en hydroxysodalite.
- dans le cas 4 toute la kaolinite a été détruite mais on observe la présence d'une teneur importante en hydroxysodalite.

II-3-1-3. - Conclusions :

Ces expériences montrent que, pour mettre en évidence les minéraux mineurs on peut préconiser l'attaque sodique dans les conditions suivantes :

- broyage du produit, au mortier d'agate, par exemple.
- réactif : NaOH/2N, 2 litres
- prise d'essai : teneur pondérale en kaolinite inférieure à 0,4 gr.

Il faut noter que, si le traitement thermique préalable est rapide et facile, par contre l'attaque chimique exige beaucoup de

temps, car il faut procéder à plusieurs lavages successifs jusqu'à obtention de pH 7.

Remarque 1 : On peut utiliser successivement les traitements thermique et chimique préalables ; quand la cuisson ne suffit pas à révéler la présence de mica ou d'oxyde de titane on a intérêt à procéder à une attaque sodique suivie de chauffage à 550°C. On combine ainsi les avantages d'une concentration des minéraux mineurs avec ceux découlant de la disparition de raies gênantes.

Remarque 2 : Le traitement à l'acide chlorhydrique bouillant est rarement efficace car, s'il conduit à la dissolution de l'hématite, l'effet produit est peu marquant, la teneur relative en oxyde ferrique ne dépassant, généralement, pas 20 %.

II-3-2 - Détermination cristallographique de l'illite :

La présence de l'illite dans les bauxites de faciès boehmitique est rarement signalée dans la littérature ou même niée (Valeton, 1966).

Nous l'avons pourtant identifiée à Peygros dans le Var (Périnet, 1964), puis dans toute la Provence bauxitique (Périnet et Durand, 1967 ; Périnet et Lafont, 1973).

Il est vrai que la teneur relative est toujours faible et nécessite une concentration préalable.

De ce fait la détermination de la variété polymorphique est pratiquement impossible, les raies de diffraction spécifiques des divers polytypes étant très faibles (Smith et Yoder, 1956). Mais il est possible d'obtenir des données comparatives concernant l'état cristallin, d'une part, la constitution chimique, d'autre part.

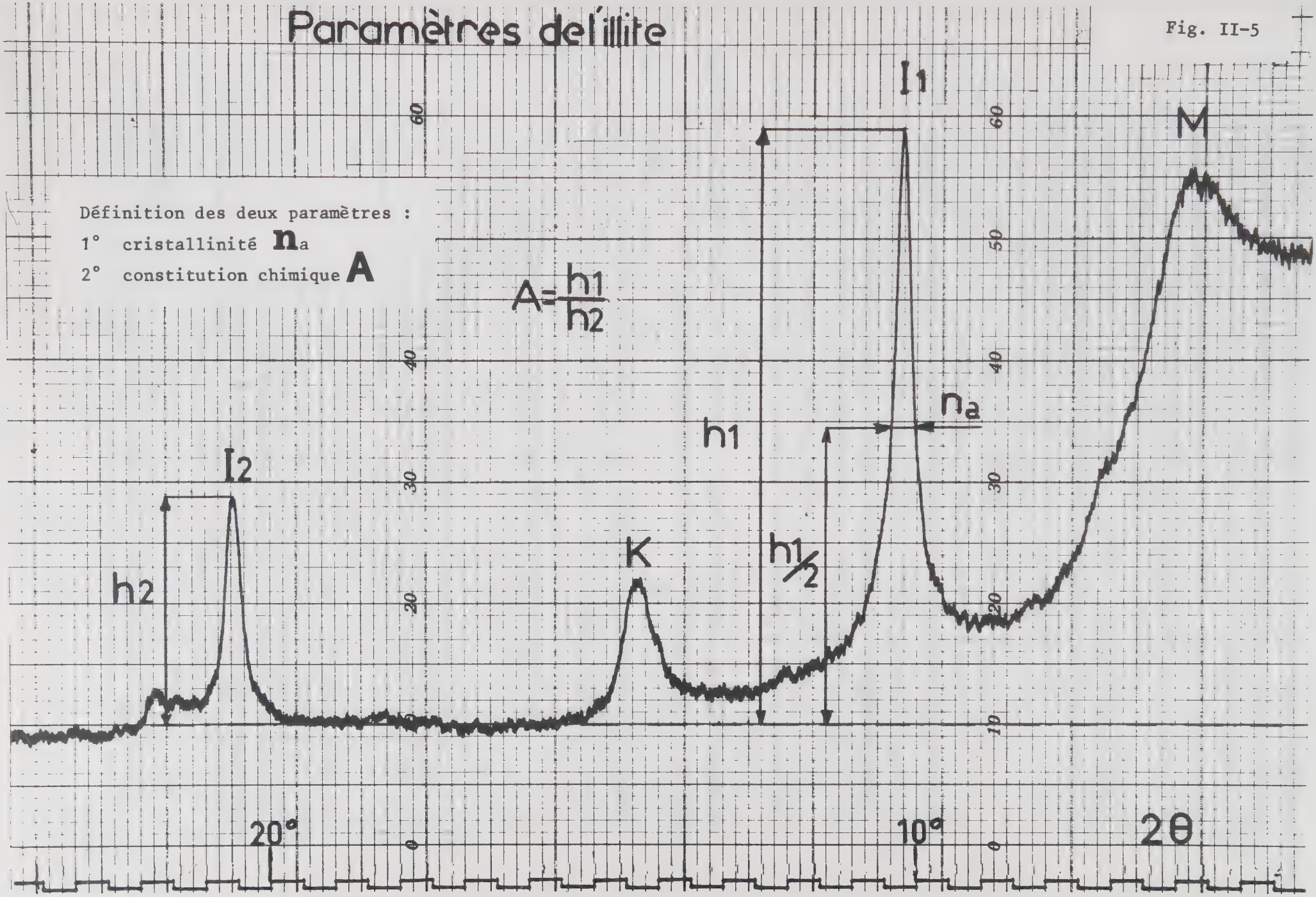
II-3-2-1. - Etat cristallin :

Il peut être caractérisé par la largeur des raies ($_{001}$) comme l'ont exposé Weaver (1960), Romero et Sabatier (1962), Kubler (1966), Dunoyer de Segonzac et Kubler (1966).

Nous avons utilisé l'indice de cristallinité de l'illite n_a défini par Chamley (1967) : c'est la largeur, en 1/10 de degré thêta de la réflexion de base de l'illite mesurée sur le diagramme glycolé, le fond continu étant assimilé à une droite passant par le fond continu le plus bas, entre 5 et 7 Å (voir fig.II-5). Cet indice dépend des conditions

Paramètres de l'illite

Fig. II-5



expérimentales ; aussi nous avons fait examiner les mêmes échantillons par M. Chamley (laboratoire de Géologie marine, Centre d'océanographie, Marseille-Luminy) et par M. Loisel (Société Française de Céramique de Paris).

Le tableau II-4 montre qu'aux erreurs expérimentales près un indice 1 pour notre laboratoire correspond à l'indice 1,5 pour les deux autres laboratoires.

TABLEAU II-4

Indice de cristallinité n_a - conditions expérimentales

Laboratoire	Centre de Recherches physiques	Géologie marine	Société française Céramique
Indice	1,00	1,53	1,46
Générateur	Philips PW 1010	θ C G R	Seifert I - D
Anode	Co	Cu	Cu
Constante de temps seconde	4	1	3
Fentes à partir du tube	1° - 0,2mm - 1°	1-1,5-1,5-1	0,5 - 0,5
Vitesse compteur θ / minute	1/4°	0,5°	1/10°
Vitesse papier mm / heure	400	508	600

Remarque : Il faut toujours opérer sur la même fraction granulométrique (<2μ) si l'on veut obtenir des résultats comparables. Cet indice dépend en effet de la taille des cristallites comme nous l'ont montré des essais sur la même argile :

taille des particules	indice n_a
0,45 μ	5,6
0,94 μ	2,4
2,00 μ	1,6
4,70 μ	1,2

Dans le matériel bauxitique nous avons des valeurs "normalisées" s'échelonnant de 3,1 à 15,4 ; à titre de comparaison, pour les argiles oligocènes de Marseille - St André, l'illite est beaucoup mieux cristallisée avec une gamme moins étalée, n_a étant compris entre 1,8 et 2,4.

II-3-2-2. - Constitution chimique :

Des changements dans les rapports des intensités relatives des réflexions de plans (001) sont provoqués par des variations dans la composition chimique des octaèdres ou par des remplacements du potassium interfoliaire par d'autres ions.

Les effets dûs aux modifications dans les couches octaédriques ont été étudiés par Grim, Bradley, Brown (1951), Esquevin (1969), Clauer et Lucas (1970).

Ces auteurs ont constaté qu'une diminution de la teneur en aluminium provoquait une augmentation du rapport $\frac{I(001)}{I(002)}$.

L'influence de la teneur en potassium interfolaire sur le rapport ci-dessus a été étudié par un grand nombre de chercheurs ; on peut citer : Brown (1955), Hensel et White (1960), White, Bronson et Bailey (1961), Klingebiel et Latouche (1962), Walker (1964), Weaver (1965). D'après ces chercheurs une diminution de la teneur en potassium interfoliaires se traduisait par une augmentation du rapport ci-dessus.

Nous pouvons déduire de tous ces travaux que pour interpréter correctement une variation de $\frac{I\ (001)}{I\ (002)}$ il faut disposer d'illite pure afin qu'un dosage chimique soit valable.

Mais si l'on constate une constance dans ce rapport on peut raisonnablement penser à une homogénéité dans les octaèdres et les ions interfoliaires.

Pour nos argiles nous avons suivi les conseils de Clauer et Lucas (1970) qui préconisent une saturation en Mg^{++} ou K^{+} pour homogénéiser les espaces interfoliaires.

C'est le magnésium qui a été choisi évidemment car ce traitement est déjà appliqué pour l'identification des argiles (stabilisation des vermiculites gonflant au glycol).

Le rapport $A = \frac{I(001)}{I(002)}$ est calculé sur le même diagramme en même temps que l'indice n_a (voir fig.II-5) et dans les mêmes conditions.

Pour le matériel bauxitique nous avons trouvé une gamme de valeur peu étendue, allant de 1,3 à 3,8.

Remarque : Il ne nous a pas été possible d'utiliser la méthode de Clauer et Lucas (1970) de la double saturation, en vue de mieux caractériser l'illite car il faut mesurer l'intensité de la troisième raie, qui, dans nos argiles est masquée par la raie intense du quartz.

II-3-2-3. - Conclusions :

Ainsi nous avons pu, non seulement, mettre en évidence de l'illite dans les bauxites boemitiques mais, en outre, évaluer comparativement son état cristallin et sa constitution chimique.

II-3-3 - Etat cristallographique de la kaolinite.

La diversité d'état cristallin des kaolinites a été signalée par Périnet (1964) dans les bauxites du Var, et par Bardossy (1966) dans celles de Hongrie. Aussi allons nous exposer brièvement l'évolution des idées concernant la cristallinité des kaolins.

II-3-3-1. - Etat cristallin de la kaolinite en général :

En 1946, Brindley et Robinson distinguent la kaolinite stricto-sensu du "fire clay" (voir tableau II-5).

Pour eux, la kaolinite bien cristallisée se caractérise essentiellement par la présence des trois groupes de raies suivants :

groupe 1 : 5 raies : $(1\bar{1}0, 11\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, 02\bar{1}, 021)$

groupe 2 : triplet : $(20\bar{1}, 1\bar{3}0, 130)$, $(13\bar{1}, 1\bar{1}2)$ $(1\bar{3}\bar{1}, 112, 200)$

groupe 3 : triplet : (003), $(20\bar{2}, 1\bar{3}1, 11\bar{3})$, (131)

Quant au "fire clay" le désordre cristallin se traduit de la manière suivante :

groupe 1 : 2 raies seules subsistent $(1\bar{1}0)$ et $(1\bar{1}\bar{1})$

groupe 2 : triplet transformé en doublet par non résolution des deux dernières raies.

groupe 3 : triplet transformé en doublet par disparition de la dernière raie.

En 1956, Murray et Lyons proposent une classification plus détaillée après avoir constaté l'existence de cas intermédiaires.

En 1963, Brindley et de Souza Santos préconisent une classification tenant compte des examens au microscope électronique.

En 1964, Fleurance et Nicolas montrent que le désordre cristallin peut ne pas être général.

En 1969, Douillet et Nicolas, après une étude critique, préconisent une classification à la fois générale et précise.

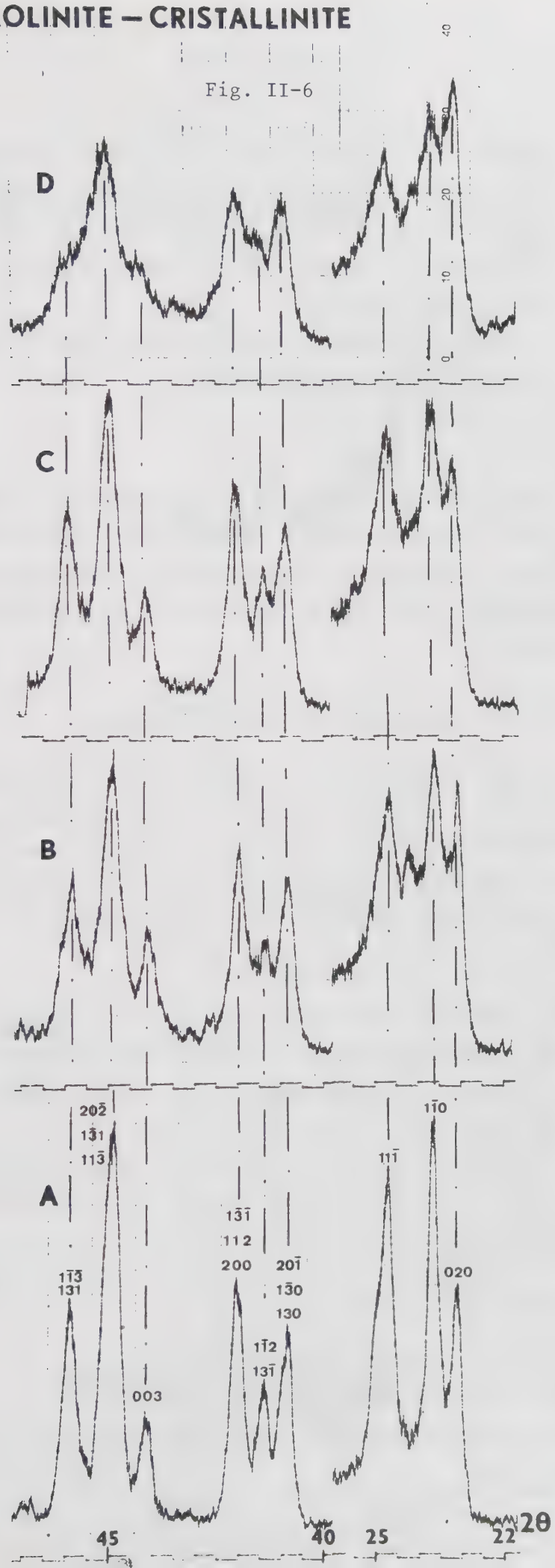
TABLEAU II-5

Diagramme de la kaolinite (d'après Brindley-Robinson)

Kaolinite			Fire-clay	
hkl	d.Å	I	d.Å	I
001	7,15	10	7,15	10
020	4,45	4	4,45	8
$1\bar{1}0$	4,35	6	4,36	2
$11\bar{1}$	4,17	6		
$1\bar{1}\bar{1}$	4,12	3	4,14	2
$02\bar{1}$	3,837	4		
021	3,734	2		
002	3,566	10	3,57	10
111	3,365	4		
$11\bar{2}$	3,138	2		
$1\bar{1}\bar{2}$	3,091	2		
022	2,748	2		
$20\bar{1}$; $1\bar{3}0$; 130	2,553	8	2,55	7
$13\bar{1}$; $1\bar{1}2$	2,52	4	2,50	7
$1\bar{3}\bar{1}$; 112 ; 200	2,486	9		
003	2,374	7	2,375	7
$20\bar{2}$; $1\bar{3}1$; $11\bar{3}$	2,331	10	2,325	8
131	2,284	9		
$1\bar{3}\bar{2}$; $2\bar{2}0$	2,182	3		
$02\bar{3}$; 041	2,127	2		
$20\bar{3}$; $1\bar{3}2$	1,985	7	1,977	4
132 221	1,935	4		
$13\bar{3}$	1,892	2		
$1\bar{3}\bar{3}$; 202	1,835	4		
$11\bar{4}$	1,809	2		
004	1,778	5	1,785	3
$1\bar{5}0$; $24\bar{1}$; $3\bar{1}\bar{1}$	1,682	2		
$24\bar{0}$; $1\bar{5}\bar{1}$; $20\bar{4}$	1,659	8	1,657	2
133 ; $24\bar{2}$; 310	1,616	6		
$15\bar{2}$; $24\bar{1}$; $13\bar{4}$	1,581	4		
203 ; 241	1,539	5	1,541	1
060 ; $3\bar{3}\bar{1}$	1,486	9	1,486	8
$06\bar{1}$; $11\bar{5}$	1,464	2	1,457	2
061	1,449	4		

KAOLINITE — CRISTALLINITE

Fig. II-6



Classification de quatre kaolinites suivant l'ordre de cristallinité décroissante :

A : très bien cristallisée (flint de Combecave)

D : mal cristallisée (kaolin noir de Peygros)

En résumé, pour étudier l'état cristallin des kaolinites il faut considérer les trois groupes de raies mentionnées ci-dessus. Dans la figure (II-6) nous avons reproduit les enregistrements de plusieurs kaolinites classées par ordre de cristallinité décroissante.

A : Flint blanc Combecave

B : Kaolin de St Aigulin (Charente) réf. Labo. n°10.894 de la Société Française de Céramique.

C : Flint blanc Ollières

D : Kaolin noir Peygros

Il faut noter que, même pour la kaolinite bien cristallisée le doublet $(_{11}\bar{1}, _{1}\bar{1}\bar{1})$ n'est pas résolu ; cela n'a rien d'anormal car il est difficile de trouver des kaolins sédimentaires répondant au critère de Brindley et Robinson, ainsi d'ailleurs que l'ont fait remarquer Legrand et Nicolas (1969).

II-3-3-2. - Evaluation de la cristallinité :

Comme nous venons de le voir il est relativement facile de classer des kaolins d'après leur degré de cristallinité ; par contre il est plus difficile de chiffrer ce degré avec objectivité et nous avons adopté l'indice préconisé par Bates et Hinckley (1959), et appliqué par Hinckley (1963) à une importante série d'échantillons :

$$i = \frac{A + B}{At}$$

A et B : hauteur respective des raies $(_{1}\bar{1}_{0})$ et $(_{11}\bar{1})$ (le fond continu étant une droite inclinée rejoignant la base de ces pics).
At : hauteur de la raie $(_{1}\bar{1}_{0})$, le fond continu étant la droite horizontale passant par la base de la raie $(_{020})$.

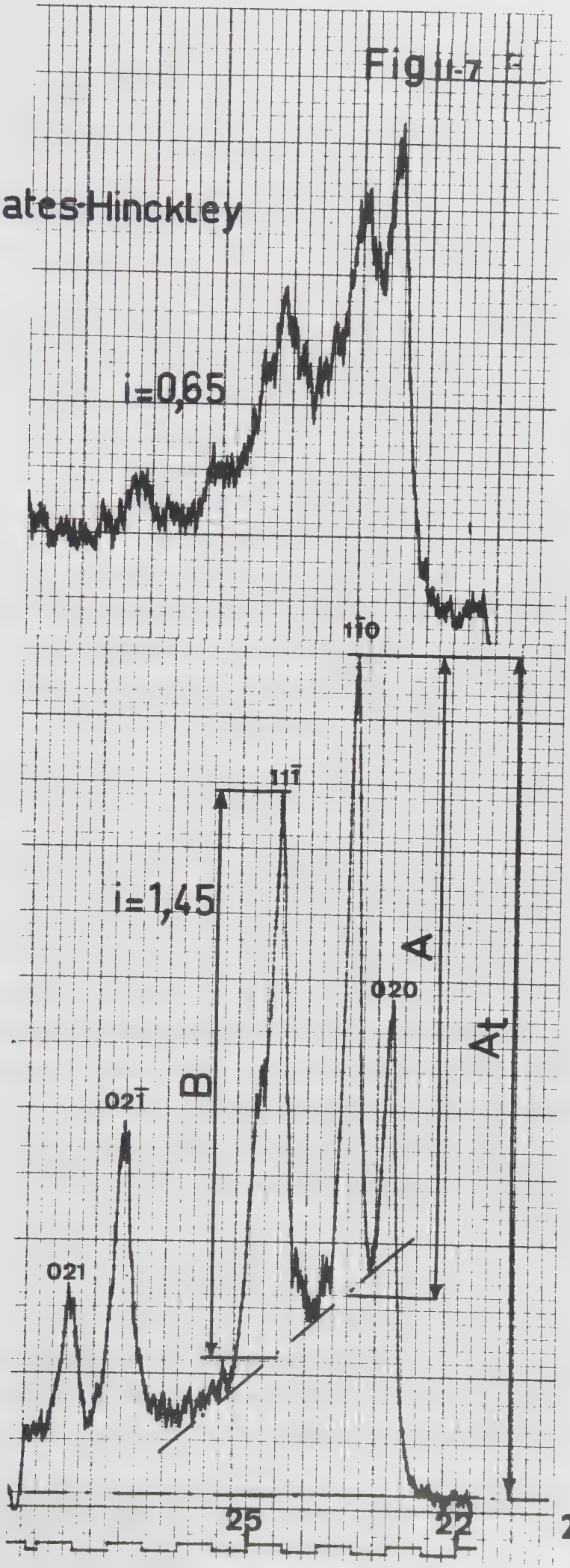
La figure II-7 illustre la manière de calculer l'indice i qui, évaluant en fait la résolution des raies $(_{1}\bar{1}_{0})$ et $(_{11}\bar{1})$, n'est pas détaché de toute subjectivité puisqu'il faut de toute manière assimiler le fond continu à une droite. Nous avons adopté, pour nos conditions expérimentales, les chiffres suivants :

$1 < i$	kaolins bien cristallisés,
$0,8 < i < 0,9$	kaolins moyennement cristallisés,
$0,6 < i < 0,7$	kaolins mal cristallisés.

Pour l'échantillon bien cristallisé (flint blanc - Combecave) on obtient $i = 1,45$.

Fig II-7

indice de Bates-Hinckley



$$i = \frac{A+B}{A_t}$$

Pour l'échantillon mal cristallisé (kaolin noir - Peygros) on obtient i = 0,65.

On voit que cet indice traduit correctement le "faciès" des diffractogrammes.

Remarque : La possibilité de se rendre compte de l'état cristallin au moyen de l'analyse thermique différentielle est bien connue : une mauvaise cristallinité se traduit, entre autres, par un affaiblissement du pic exothermique.

La figure II-8 représente trois micro ATD.

A - Flint blanc - Combecave

B - Flint blanc - Ollières

C - Kaolin noir - Peygros.

On se rend compte effectivement que le thermogramme du kaolin mal cristallisé présente des accidents thermiques un peu décalés vers les basses températures et un pic exothermique très faible.

Par contre on n'arrive pas à différencier les deux flints qui, aux rayons X, se distinguent nettement.

II-3-3-3. - Application aux bauxites provençales :

Dans les bauxites la kaolinite contient souvent un peu de mica (Pérmet, 1964) dont une raie intense ($_{110}$) se superpose avec la raie ($_{020}$) de la kaolinite ; il fallait vérifier si cette présence n'empêchait pas le calcul de l'indice i.

Pour cela nous avons choisi le flint blanc de Combecave qui ne contient pas de mica (contrôle après cuisson à 550°C), auquel nous avons ajouté successivement 10 puis 50 % de muscovite (mica Mu M2/1 du Comptoir des Minéraux et Matières premières).

Les trois enregistrements sont représentés figure II-9. On constate que la présence du mica fausse légèrement l'évaluation de l'indice :

i = 1,45 sans mica

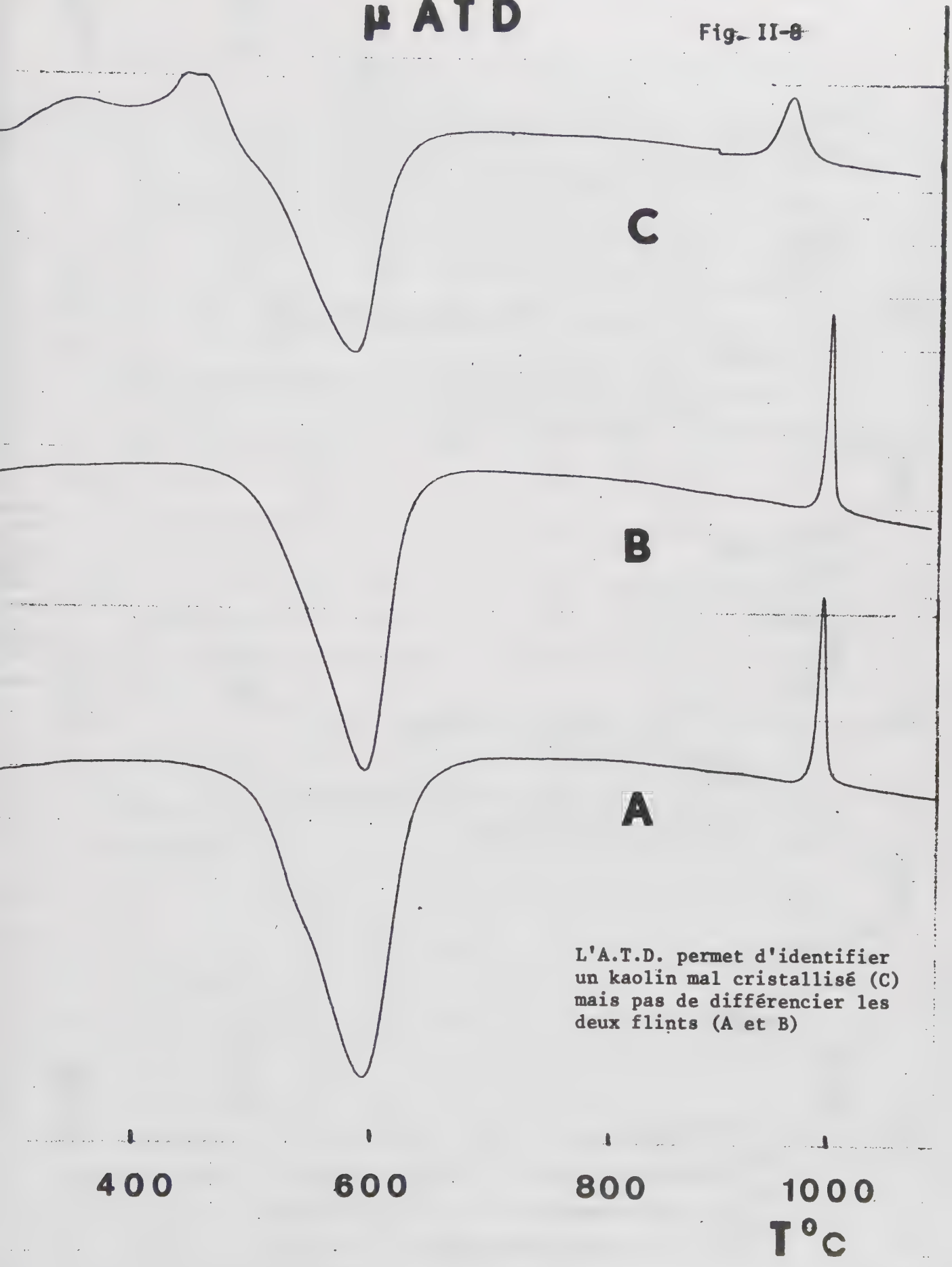
i = 1,38 avec 10 % mica

i = 1,31 avec 50 % mica

En général la teneur en mica est très faible ; néanmoins il faudra en tenir compte en sachant que la valeur trouvée pour i est légèrement sous-estimée.

Remarque 1 : Nous avons constaté que la présence d'un peu de quartz compliquait un peu le diagramme mais ne gênait pas l'évaluation de i.

Fig. II-8



L'A.T.D. permet d'identifier un kaolin mal cristallisé (C) mais pas de différencier les deux flints (A et B)

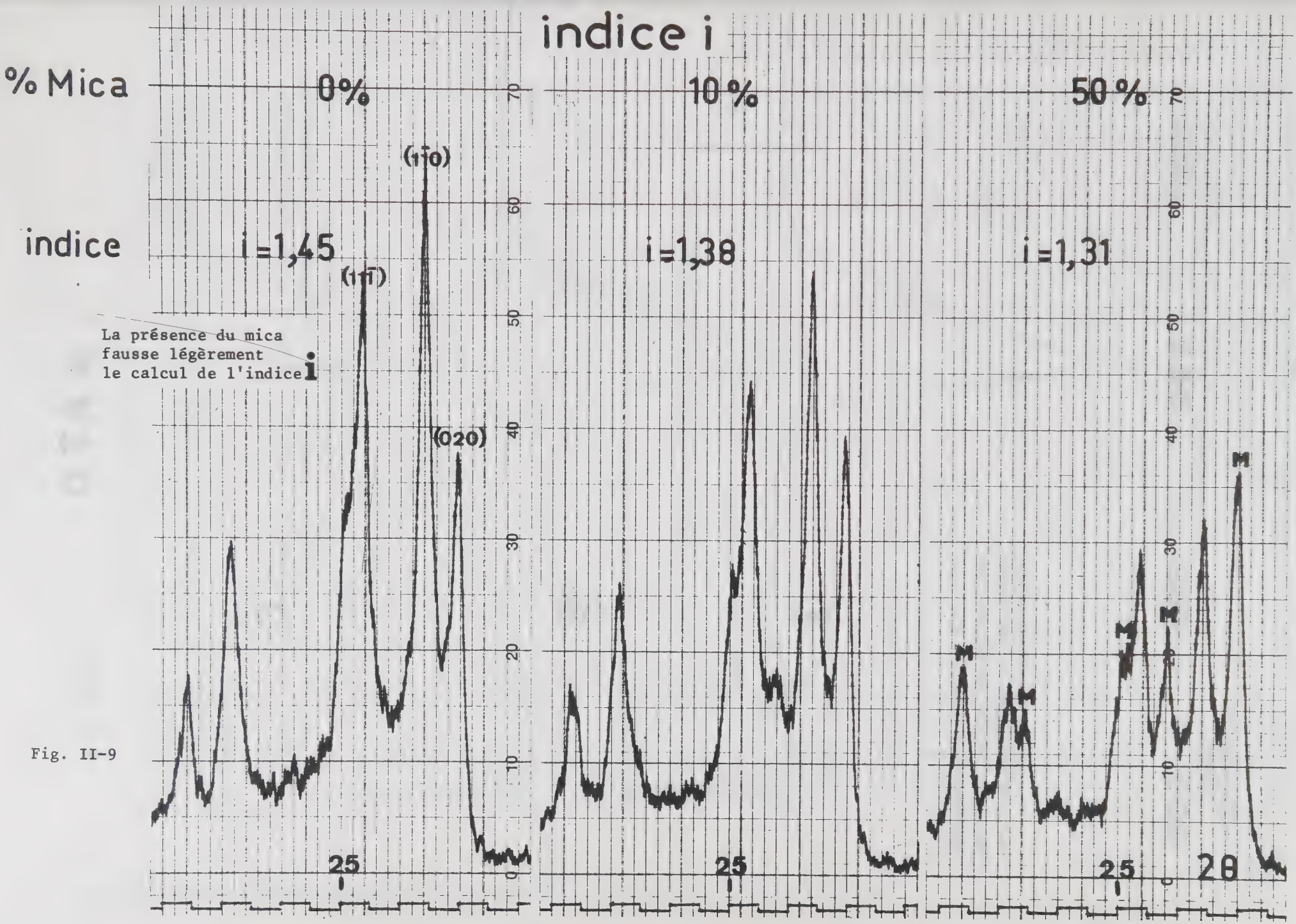

indice i
% Mica
0%
10 %
50 %
indice
i =1,45
i =1,38
i =1,31
(1$\bar{1}$0)
(11$\bar{1}$)
(020)
La présence du mica
fausse légèrement
le calcul de l'indice i
M
25
2θ

Fig. II-9

Remarque 2 : Il est impossible de calculer l'indice i quand le diagramme de la kaolinite est trop faible. Des essais nous ont montré qu'il fallait une teneur relative de ce minéral au moins égale à 20 % ; dans le cas contraire on peut augmenter la concentration, dans une certaine mesure, par une attaque chlorhydrique éliminant le fer.

Remarque 3 : On n'améliore pratiquement pas la méthode, comme on aurait pu s'y attendre, en désorientant la kaolinite (avec du tétrachlorure de carbone, par exemple).

II-3-3-4. - Conclusions :

La méthode mise au point nous a permis de constater une grande variation, repérable, de la cristallinité de la kaolinite des bauxites, avec des valeurs de i allant de 0,65 à 1,45.

II-3-4 - Détermination cristallographique de l'hématite.

Quelques auteurs ont signalé une particularité remarquable de l'hématite des bauxites, à savoir la présence d'aluminium dans le réseau de l'oxyde de fer, décelée par une légère modification du diagramme de rayons X.

- Ainsi Pouillard (1950) trouve 10 % en mole d'aluminium dans l'Hématite des boues rouges résultant du traitement des bauxites.

- Beneslawsky (1957) constate une teneur appréciable d'aluminium non seulement dans l'hématite mais également dans les goethites des bauxites.

- Wefers (1958) estime à 5 % en mole la teneur de l'hématite des bauxites d'Eleusis (Grèce).

- Warnach (1964) signale, pour les bauxites européennes, des teneurs s'échelonnant entre 0,4 et 4 %.

- Bardossy (1968), dans la bauxite d'Epleny (Hongrie), évalue une teneur allant de 2 à 4 %, la forte substitution concernant les pisolithes.

- Janot et Gibert (1970) constatent également, mais avec une autre méthode, l'effet Mössbauer, une teneur de 5 à 12 % dans l'hématite de bauxites diverses.

- Janot et al. (1971), en conjuguant effet Mössbauer et diffraction X, trouvent des résultats analogues pour des échantillons bauxitiques et latéritiques.

Nous mêmes (Périnet et Lafont, 1972) avons constaté la

présence fréquente d'aluminium dans le réseau de l'hématite des bauxites.

Dans le but d'établir des corrélations entre les changements cristallographiques et la teneur en alumine, nous avons étudié une série d'hématites alumineuses obtenues synthétiquement.

II-3-4-1. - Hématite alumineuse synthétique :

II-3-4-1-1. - Travaux antérieurs :

Les solutions solides hématite - corindon ont été l'objet de nombreux travaux et nous nous limiterons au domaine qui nous intéresse directement, celui des fortes teneurs en fer (donc des faibles teneurs en aluminium).

- Forestier et Chaudron (1925) obtiennent des oxydes mixtes par précipitation d'hydroxyde de fer et d'aluminium suivie de recuit.

A leur suite, d'autres chercheurs ont également étudié ces solutions solides et on note une certaine divergence dans leur estimation de la teneur maximale en alumine.

- Hensen (1928) trouve 15 % en poids, Passerini (1930) 25 %, Pouillard (1950) 10 % en mole, Richards (1954) 16,5 % en poids, Rubinshtein et al. (1960) 10 % en mole, Caillère et al. (1960) 12,5 % en mole, Shirane et al. (1962) 23 % en mole, Rousset (1960) 10 % en mole.

Ces différences notées dans l'évaluation de la limite de solubilité de l'aluminium semblent être dues, d'une part aux conditions de préparation des solutions solides, d'autre part aux diverses températures de cuisson des produits.

Conclusions :

On peut déduire de la lecture de ces travaux antérieurs que les sesquioxydes de fer, et d'aluminium, tous deux cristallisés dans le système rhomboédrique, peuvent former des solutions solides très limitées, c'est-à-dire de l'hématite à faible teneur en aluminium ou du corindon à faible teneur de fer.

L'hématite alumineuse peut être représentée par la formule : $(Fe_{1-x}\ Al_x)_2\ O_3$.

Le tableau suivant reproduit les valeurs des paramètres trouvées dans la littérature.

TABLEAU II-6

Hématite alumineuse

Auteurs	Alumine substituée x	système hexagonal		système rhomboédrique	
		a	c	l	α
Pouillard (1950)	0			5,41	55° 17'
	0,10			5,39	55° 30'
Caillère (1960)	0	5,0345	13,749		
	0,11	5,027			
Shirane (1962)	0			5,426	55° 17'
	0,23			5,372	55° 22'
Aravindakshan (1962)	0	5,0317	13,737	5,4228	55° 17'
Kastalsky (1968)	0	5,0340	13,752		

II -3-4-1-2. - Préparation de l'hématite alumineuse :

Nous avons utilisé le procédé maintenant classique d'obtention des solutions solides par coprécipitation des hydroxydes.

Nous avons suivi un protocole très proche de celui qui est préconisé par Poirson (1967), à savoir :

a) préparation d'une solution M chlorhydrique d'ions Fe^{+++} par attaque d'oxyde ferrique pur Prolabo (n° 24193) par de l'acide chlorhydrique R.P. pour analyse Prolabo (n°20252) ; les ions Fe^{++} sont oxydés en ions Fe^{+++} par de l'acide nitrique.

b) précipitation à l'ammoniaque et lavage :

- la solution M de chlorure de fer et une solution 2M de chlorure d'aluminium hydraté Prolabo (n° 21032) sont mélangées dans la proportion voulue et agitées constamment. Le coprécipité obtenu à température ambiante est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, jusqu'à disparition de toute trace de chlorure, et cela par décantations successives.

c) calcination : le coprécipité est calciné au four électrique, à l'air libre pendant 4 h, à des températures s'échelonnant de 1.000 à 1.350°C.

II-3-4-1-3. - Analyse radiocristallographique :

a) Détermination de la limite de solubilité :

Le tableau II-7 reproduit les dépouillements des diagrammes de l'hématite et du corindon, d'après les fiches ASTM 13-534 pour Fe_2O_3 et 10-173 pour Al_2O_3.

Pour contrôler la dissolution complète de l'alumine nous avons utilisé la chambre Philips.

On a considéré la raie en retour ($_{13.\underline{10}}$), intense et très sensible à une faible variation de teneur en alumine (dans ce travail il s'agit toujours du système hexagonal permettant des calculs beaucoup plus simples). La technique opératoire était la suivante : pour un produit donné, après analyse chimique, le coprécipité était calciné à température régulièrement croissante jusqu'à ce que le diamètre de la raie ($_{13.\underline{10}}$) ne diminue plus. Parallèlement la chambre Nonius (commode pour déceler de faibles traces) était utilisée pour un deuxième contrôle (important surtout pour la solution solide limite) : on vérifiait que le corindon présent en faible teneur diminuait graduellement pour disparaître à la température optimale.

La figure (II-10) montre que la solution solide limite (23 %) ne s'obtient qu'à 1318°C, et qu'à 1250°C par exemple il reste encore du corindon.

b) Evaluation des paramètres cristallographiques :

Choix des raies :

Pour obtenir une bonne précision on a utilisé des raies en retour, en s'efforçant de choisir celles qui correspondent au plus grand angle de diffraction possible.

Pour évaluer le paramètre "a" la raie ($_{14.0}$) convient bien.

Pour le paramètre "c" on ne trouve malheureusement aucune raie (001) en retour et nous avons choisi le plan ($_{13.\underline{10}}$), correspondant à la dernière raie du diagramme et assez intense.

Il en résulte que les erreurs sur "c" seront plus importantes que sur "a", ainsi que le montrent les deux formules utilisées :

$$a = d_{hko}\ 4/3\ \sqrt{(h^2 + hk + k^2)} = d_{14.0}\ \sqrt{28} = 5{,}2915\ d_{14.0}$$

$$c = \frac{1\ a\ d}{\sqrt{a^2 - 4/3\ (h^2 + hk + k^2)\ d^2}} = \frac{10\ ad}{\sqrt{a^2 - 52/3\ d^2}}$$

TABLEAU II-7

Diagramme Debye-Scherrer de l'hématite et du corindon, dans le système hexagonal

Hématite		h k l	Corindon	
d	I/I_1		d	I/I_1
3,66	25	0 1 • 2	3,479	75
2,69	100	1 0 • 4	2,552	90
2,51	50	1 1 • 0	2,379	40
2,285	2	0 0 • 6	2,165	<1
2,201	30	1 1 • 3	2,085	100
2,070	2	2 0 • 2	1,964	1
1,838	40	0 2 • 4	1,740	45
1,690	60	1 1 • 6	1,601	80
1,634	4	2 1 • 1	1,546	3
1,596	16	1 2 • 2	1,514	5
		0 1 • 8	1,510	7
1,484	35	1 2 • 4	1,404	30
1,452	35	3 0 • 0	1,374	50
		1 2 • 5	1,337	1
1,349	4	2 0 • 8	1,276	3
1,310	20	1 • 0 • 1 0	1,239	15
		1 1 • 9	1,2343	7
1,258	8	2 2 • 0	1,1898	7
1,226	2	3 0 • 6	1,1600	<1
1,213	4	2 2 • 3	1,1470	5
		3 1 • 1	1,1382	1
		3 1 • 2	1,1255	5
1,189	8	1 2 • 8	1,1246	3
1,162	10	0 • 2 • 1 0	1,0988	7
		0 • 0 • 1 2	1,0831	3
1,141	12	1 3 • 4	1,0781	7
1,102	14	2 2 • 6	1,0426	13
1,076	2	4 0 • 2	1,0175	1
1,055	18	1 • 2 • 1 0	0,9976	11
1,042	2	1 • 1 • 1 2	0,9857	<1
1,038	2	4 0 • 4	0,9819	3
		3 2 • 1	0,9431	<1
		1 • 2 • 1 1	0,9413	<1
0,9890	10	3 2 • 2		
		3 1 • 8	0,9345	3
0,9715	2	2 2 • 9	0,9178	3
0,9601	18	3 2 • 4	0,9076	13
0,9578	6	0 • 1 • 1 4	0,9052	3
0,9512	12	1 4 • 0	0,8991	7
		2 3 • 5	0,8884	<1
0,9314	6	4 1 • 3	0,8804	4
0,9304	6	0 4 • 8	0,8698	2
0,9080	25	1 • 3 • 1 0	0,8580	12

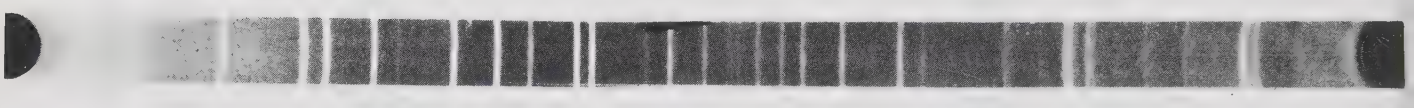
Fig. II-10

$(Fe_{1-x}\ Al_x)_2O_3$

Limite de solubilité

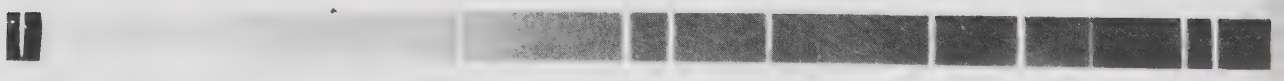
$x = 0{,}23$

Chambre Philips



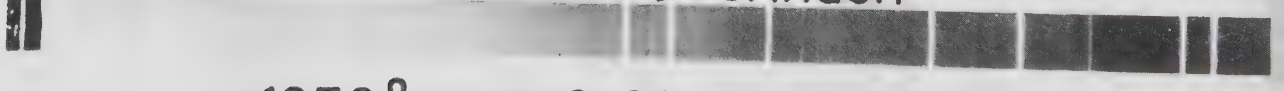
$x = 0$

$1320°c : x = 0{,}23$



Chambre Nonius

corindon



$1250°c : x < 0{,}23$

1° Les films du haut permettent de comparer les diagrammes (en chambre Philips) de l'hématite pure ($x = 0$) et de la solution solide limite ($x = 0{,}23$)

2° Les deux diagrammes du bas (en chambre Nonius) montrent qu'il faut chauffer à 1320°C pour obtenir la solution solide limite (ainsi, à 1250°C il reste du corindon, preuve que l'alumine n'est pas entièrement entrée dans le réseau de l'hématite.

La présence de plusieurs raies dans la même région, compliquée par la variation des paramètres, pouvait laisser craindre un chevauchement des raies.

En fait nous avons vérifié que le plan $(_{14}.0)$ pouvait être mesuré sans ambiguïté. La figure (II-11) représente la zone en retour de trois diagrammes pris en chambre Philips, à savoir l'hématite pure, l'hématite limite (x = 0,23) et une hématite intermédiaire (x = 0,11). On voit que les raies $K\alpha_1$ $(_{14}.0)$ et $(_{13}.\underline{10})$ sont nettement individualisées et que le déplacement de $(_{13}.\underline{10})$ en fonction de x, teneur en alumine substituée, est relativement le plus important.

Mesures des raies :

Le diffractomètre donne la meilleure précision mais il n'a pu être utilisé que pour le plan $(_{14}.0)$, car la raie $(_{13}.\underline{10})$ correspond à un angle de réflexion trop important et le bras du goniomètre bute contre le tube de rayons X. La dernière raie est donc mesurée sur un film de la chambre Philips.

Diffractomètre :

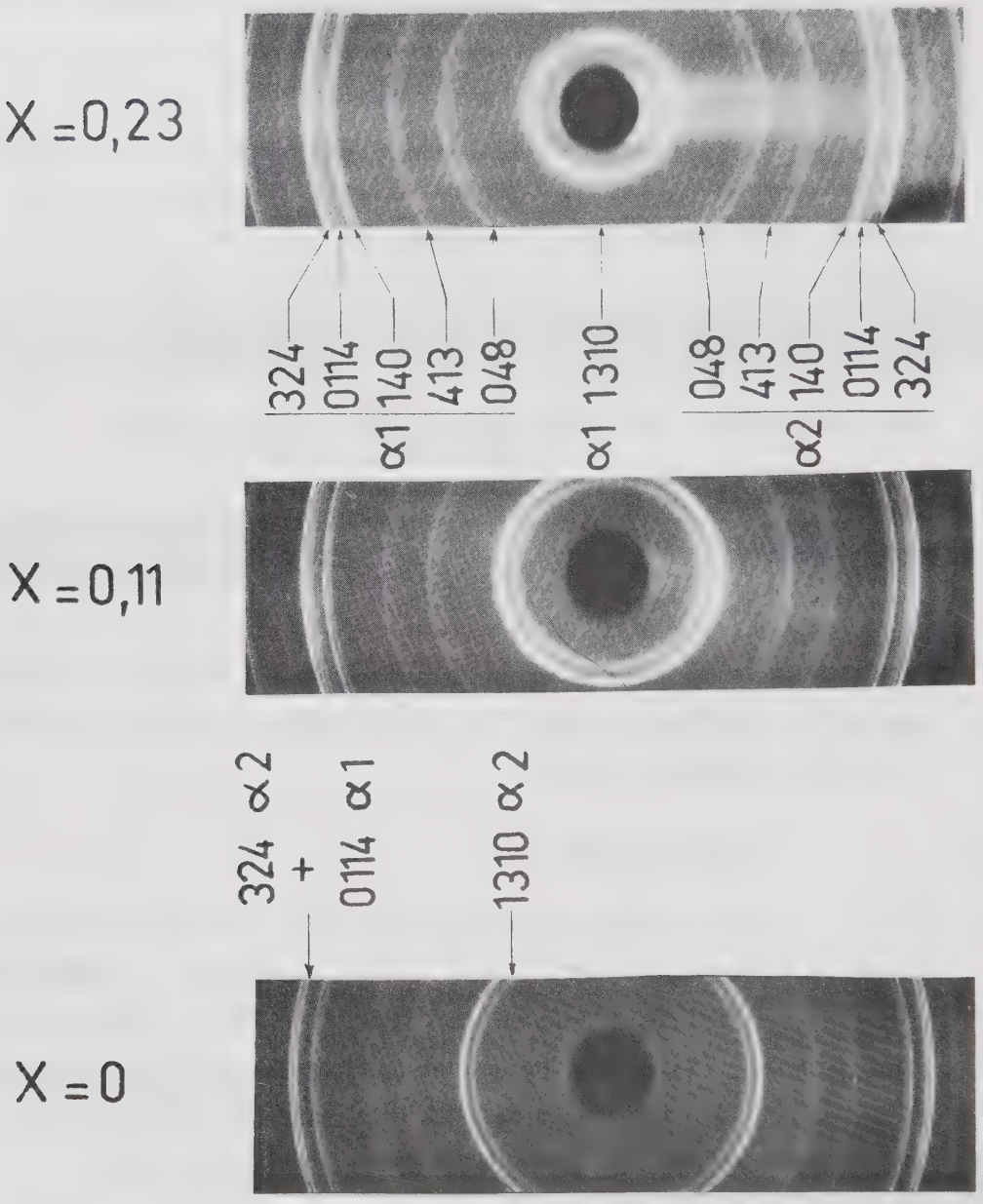
Pour augmenter la précision on a choisi la vitesse du goniomètre la plus petite et la plus grande constante de temps compatible avec cette vitesse. L'intensité diffractée étant faible, ce sont les plus grandes fentes de divergence et de dispersion qui ont été utilisées. Finalement les conditions opératoires ont été les suivantes :

- anode cobalt
- fente divergence 4°
- fente réception 0,2 mm
- fente diffusion 4°
- vitesse goniomètre 1/8° 2θ/minute
- vitesse papier enregistreur 400 mm/heure
- constante de temps 16 s.
- sensibilité 1.600 cp/s.

Sur le papier 1° en 2θ s'enregistre en 16 minutes sur une longueur de 53,25 mm, et l'erreur de pointé est estimée à 0°, 01 en 2θ.

Pour chaque échantillon on fait cinq enregistrements, ce qui permet d'éliminer les erreurs accidentelles.

HEMATITE ALUMINEUSE



DIAGRAMMES EN RETOUR

de bas en haut : hématite pure (x = 0)
: solution solide intermédiaire (x = 0,11)
: solution solide limite (x = 0,23)

Les diagrammes pris en chambre Philips montrent que les raies Kα1 (14.0) et (13.10) peuvent être mesurées sans ambiguïté.

L'erreur angulaire globale est la même pour tous les échantillons, car la constante de temps est la même et le coefficient d'absorption très élevé n'est que faiblement diminué pour la solution solide limite.

Cette correction angulaire a été évaluée avec la solution limite et la solution intermédiaire (x = 0,11), par adjonction de 20 % environ de Silicium KOCH-LIGHT très pur (99,9999 %). La figure II-12 montre l'enregistrement obtenu avec l'hématite alumineuse 0,11.

La raie $(_{440})$ du silicium correspond à d = 0,96001 (Parrish, 1960) c'est-à-dire 2θ = 137°,406. Or sur le diagramme nous obtenons 137°,380, d'où une erreur par défaut de 0°,026, constituant notre correction angulaire pour cette étude.

Remarque : Il faut signaler que nous avons aggloméré les poudres en les humectant avec de l'acétone avant de les tasser dans le porte échantillon, car, du fait de la grande inclinaison de ce dernier (supérieure à 70°), les poudres ne pouvaient tenir avec le simple tassement classique.

Chambre Philips :

Les échantillons sont introduits dans des tubes en verre de Lindemann de 0,3 mm de diamètre intérieur. Les mesures faites avec et sans silicium comme étalon interne ont montré qu'aucune correction n'était nécessaire.

La précision de la mesure angulaire est environ 5 fois plus faible qu'avec le diffractomètre, c'est-à-dire ± 0°,1 en 4θ . D'ailleurs, du fait du grand déplacement de la raie $(_{13.\underline{10}})$ (voir fig.II-11), cette précision n'est pas la même pour tous les échantillons ; elle augmente linéairement de l'hématite à la solution limite.

Ainsi nous aurons :

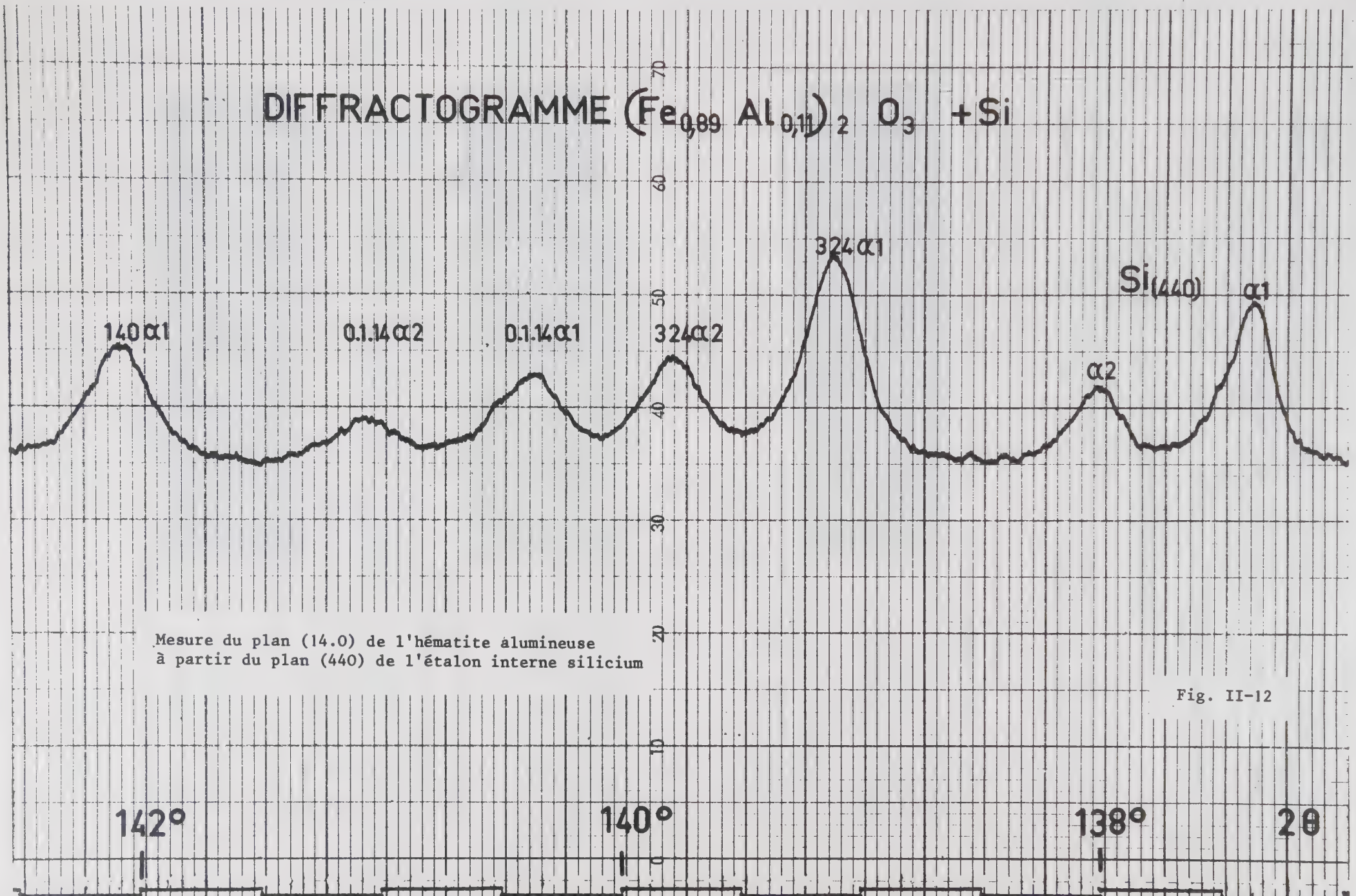
Hématite Ø = 39,5 mm - $d(_{13.\underline{10}})$ = 0,90791 ± 0,00007 Å

Hématite limite Ø = 18,3 mm - $d(_{13.\underline{10}})$ = 0,89731 ± 0,00003 Å

II-3-4-1-4. - Composition chimique :

- le fer a été dosé par absorption atomique avec attaque chloronitrique (Pinta, 1971).

- pour l'aluminium on a eu recours à la colorimétrie avec la méthode de l'oxinate, suivant le mode opératoire indiqué par Charlot (1966).



Mesure du plan (14.0) de l'hématite alumineuse
à partir du plan (440) de l'étalon interne silicium

Fig. II-12

II-3-4-1-5. - Résultats :

a) Les précipités sont amorphes et ne sont bien cristallisés qu'après calcination aux environs de 1.000°C.

b) La limite de solubilité est x = 0,236 ± 0,002, valeur très proche de celle qui est donnée par Shirane et al. (1962).

c) Pour un taux x donné la température à laquelle il faut chauffer le précipité est d'autant plus élevée que x est grand.

Ainsi pour x = 0,10 1.000°C suffisent
x = 0,14 il faut 1.090°C
x = 0,20 il faut 1.200°C
x = 0,236 il faut 1.320°C.

Par exemple, la solution limite exige 1.320°C et, pour cette température, la raie ($_{13}.\underline{_{10}}$) mesure 18,3 mm, alors qu'à 1.250°C la raie mesure 22 mm de diamètre.

La figure II-10 montre, qu'à 1.250°C, le corindon est bien visible et ne disparait qu'à 1.320°C.

On peut en déduire que la solution solide s'enrichit en aluminium graduellement, à mesure que la température croît.

Un phénomène analogue avait été signalé par Rousset et Paris (1967) pour les solutions solides Fe_2O_3 - Cr_2O_3.

d) Cette température limite de 1.320°C ± 5°C correspond sensiblement aux 1.318°C déterminés par Muan et Gee (1956) comme température limite de stabilité :

- limite supérieure pour les solutions hexagonales ;
- limite inférieure pour la phase monoclinique Fe_2O_3 - Al_2O_3.

e) Le tableau suivant groupe les valeurs trouvées pour l'hématite alumineuse limite avec, pour comparaison, les données de Shirane et al. (1962) d'une part, Kastalsky et Westcott (1968), d'autre part, c'est-à-dire les références les plus récentes.

On peut constater que nos résultats sont très proches de ceux qui ont été obtenus par les autres auteurs ci-dessus.

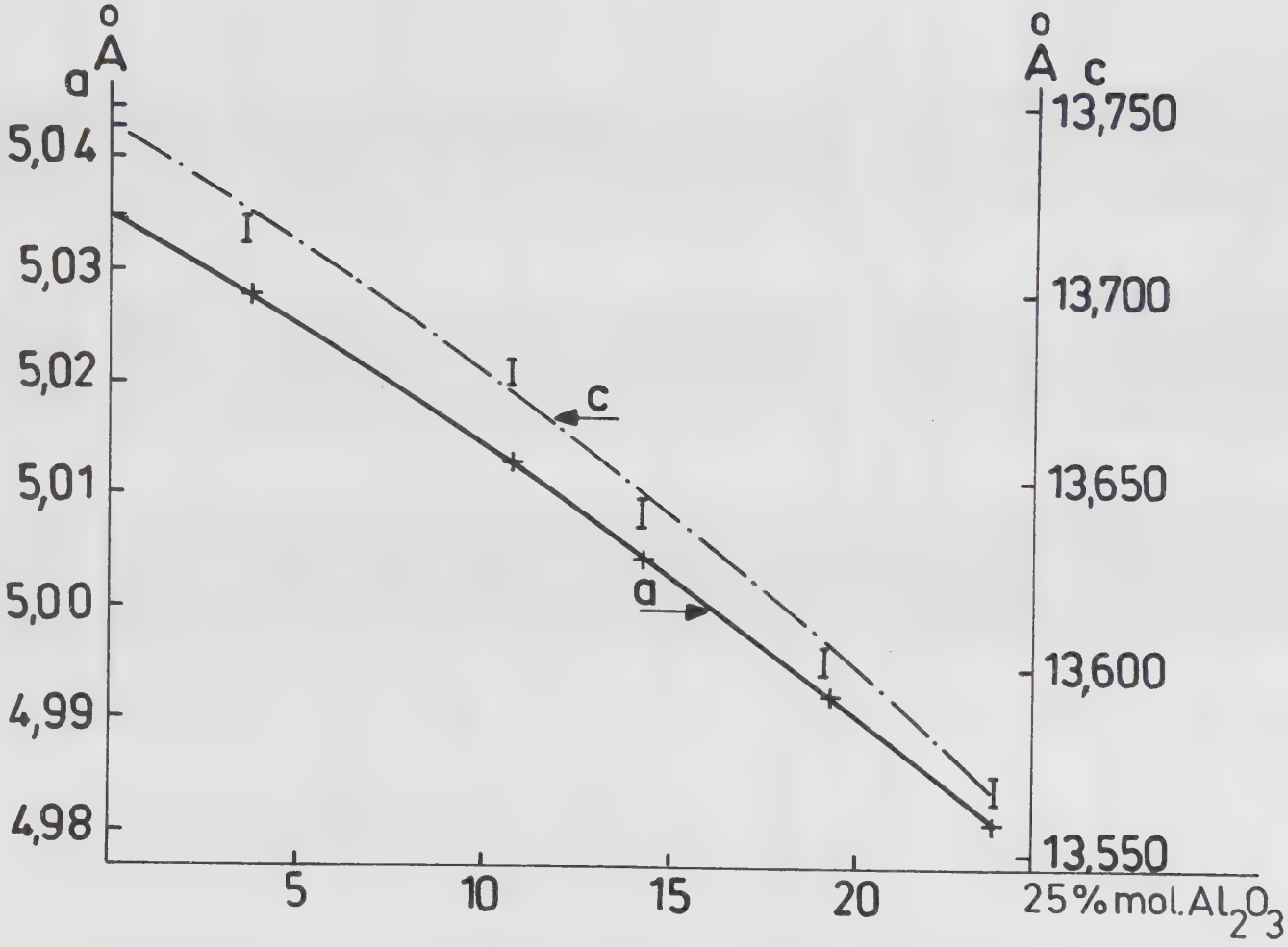
Ils sont également très voisins des valeurs publiées par Muan et Somiya (1959) qui donnent par exemple : d diminue de 0,0132 Å . quand l'hématite atteint un taux de substitution de 10 % d'alumine en poids. Nos chiffres correspondants sont 0,0129 Å.

auteurs	x	Système hexagonal			Système rhomboédrique	
		a Å	c Å	c/a	Å	α
Périnet	0 0,236	5,0347 ± 0,0002 4,9805 ± 0,0002	13,746 ± 0,003 13,568 ± 0,002	2,7300 ± 0,0007 2,7241 ± 0,0005	5,426 ± 0,001 5,359 ± 0,001	55° 17' 55° 22'
Kastalsky Westcott	0	5,0340 ± 0,0007	13,752 ± 0,005			
Shirane et al.	0 0,23				5,426 5,372	55° 17' 55° 22'

TABLEAU II-8

Paramètres de l'hématite alumineuse

PARAMETRES DE L'HEMATITE ALUMINEUSE



La corrélation est bonne entre la teneur en alumine et le paramètre "a", et moins satisfaisante si on considère le paramètre "c".

f) La figure (II-13) montre que, s'il existe une corrélation assez grossière entre la teneur en alumine et le paramètre "c", par contre les points expérimentaux correspondant à "a" se placent parfaitement sur une courbe continue. Sans lissage préalable il a été possible de constater qu'il s'agit d'une branche de parabole d'équation $\Delta a = 0{,}002\ x^2 + 1{,}82\ x$, où Δa est la variation de "a" en millième d'angström et x la teneur en mol % d'alumine.

Ces corrélations avaient été signalées par Richards et White (1954), Muan et Gee (1956), Caillère et al. (1953) mais d'une manière beaucoup moins précise.

Nos courbes, en effet, ont été tracées à l'aide de 5 solutions solides qui ont été analysées chimiquement, sur un total de 15 préparations. Le tableau suivant rassemble les résultats correspondant à ces hématites alumineuses.

TABLEAU II-9

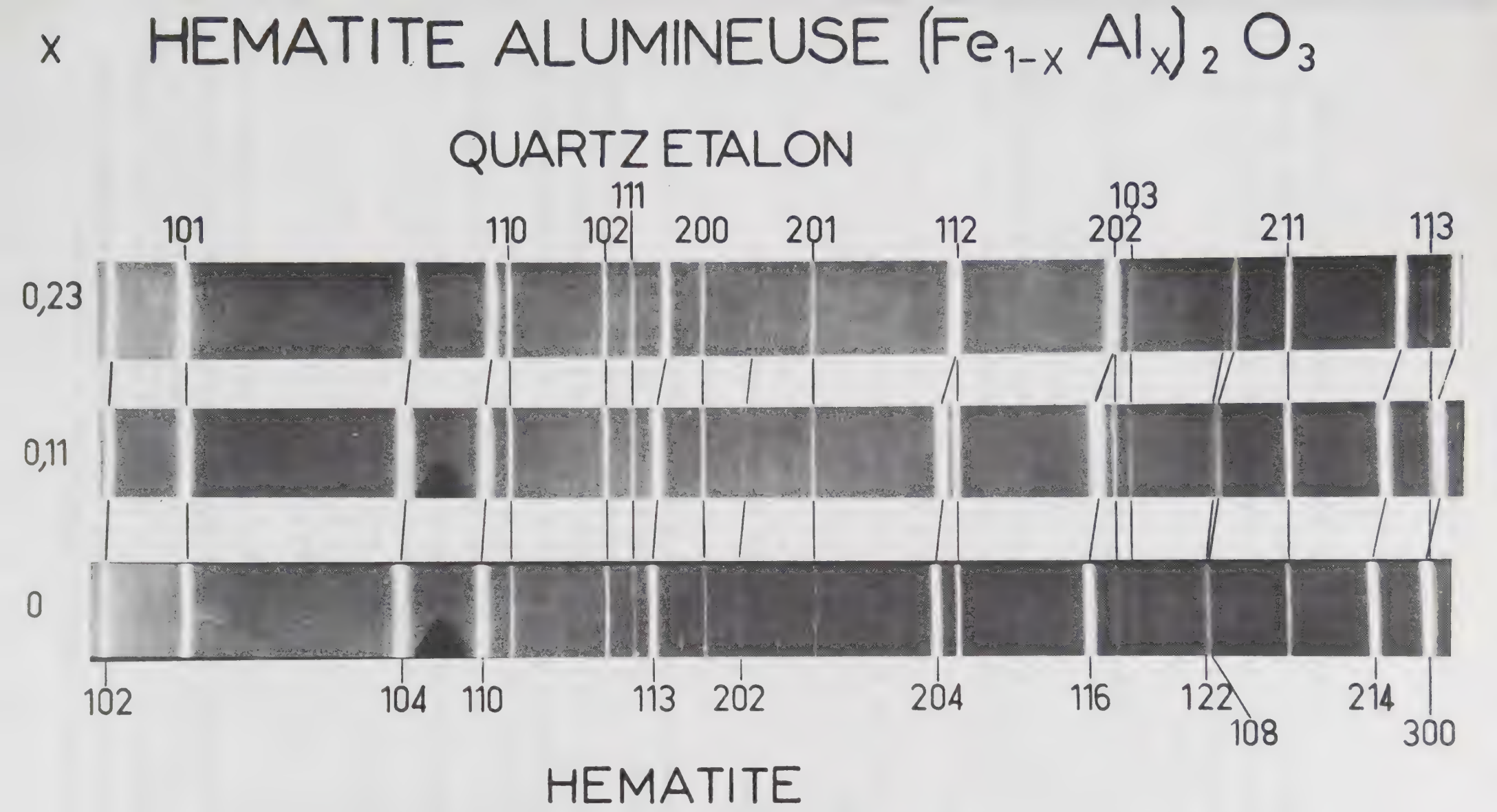
Hématites alumineuses synthétiques-Corrélation entre les paramètres a et c et la teneur en alumine x

x %	a Å	c Å	c/a
0	5,0347 ± 0,0002	13,746 ± 0,003	2,7300 ± 0,0007
3,75 ± 0,04	5,0277 ± 0,0002	13,716 ± 0,003	2,7280 ± 0,0007
10,68 ± 0,05	5,0133 ± 0,0002	13,678 ± 0,003	2,7283 ± 0,0006
14,21 ± 0,12	5,0039 ± 0,0002	13,643 ± 0,003	2,7262 ± 0,0006
19,26 ± 0,16	4,9918 ± 0,0002	13,603 ± 0,002	2,7250 ± 0,0005
23,63 ± 0,19	4,9806 ± 0,0002	13,568 ± 0,002	2,7241 ± 0,0005

On constate que, lorsque la teneur en alumine augmente, c/a diminue. Cette dernière variation est matérialisée sur la figure II-14 où l'on voit que la résolution du doublet $(_{12}\cdot_2) - (_{10}\cdot_8)$ est fonction de x.

II-3-4-1-6. - Conclusions :

En résumé nos résultats confirment et complètent les recherches de nos devanciers, à savoir que l'hématite peut accepter dans son réseau de l'alumine jusqu'à une teneur maximale de 23,6 %. La loi liant les paramètres cristallographiques de la solution solide au taux d'alumine est simple.



L'étalon interne quartz permet de mieux se rendre compte du déplacement des raies de l'hématite, en fonction du taux d'alumine substituée.

Fig. II-14

Il doit être donc possible de mettre au point une méthode utilisant la diffraction des rayonx X et permettant de doser l'alumine contenue dans le réseau de l'hématite des bauxites. L'analyse chimique ne peut évidemment rien donner puisque l'alumine est également présente sous forme d'hydroxydes et de kaolinite.

II-3-4-2 - Dosage de l'alumine dans l'hématite des bauxites :

II-3-4-2-1. - Mise au point de la méthode :

Ce dosage est beaucoup moins facile et moins précis que dans le cas des hématites alumineuses de synthèse, pour les raisons suivantes :

1° - L'hématite ne représente en général que le quart environ, en poids, de la bauxite, d'où affaiblissement général des raies. En outre, elle est mal cristallisée (raie élargie) ainsi qu'on peut le constater dans la figure II-15 reproduisant l'enregistrement de la raie ($_{10.4}$) de diverses hématites : Peygros, latérite de Thiès (Sénégal), hématite de Rio Marina (île d'Elbe), hématite Prolabo.

2° - La boehmite et la kaolinite présentent des raies dont plusieurs coincident avec celles de l'hématite, d'où le très petit nombre de raies spécifiques de l'oxyde ferrique.

Sur la figure (II-16) on a représenté le diagramme en chambre Philips de la bauxite étalon BX-N (de la Roche et Govindaraju, 1971) et au-dessous les diagrammes en chambre Nonius de la même bauxite, de l'hématite, de la boehmite et de la kaolinite.

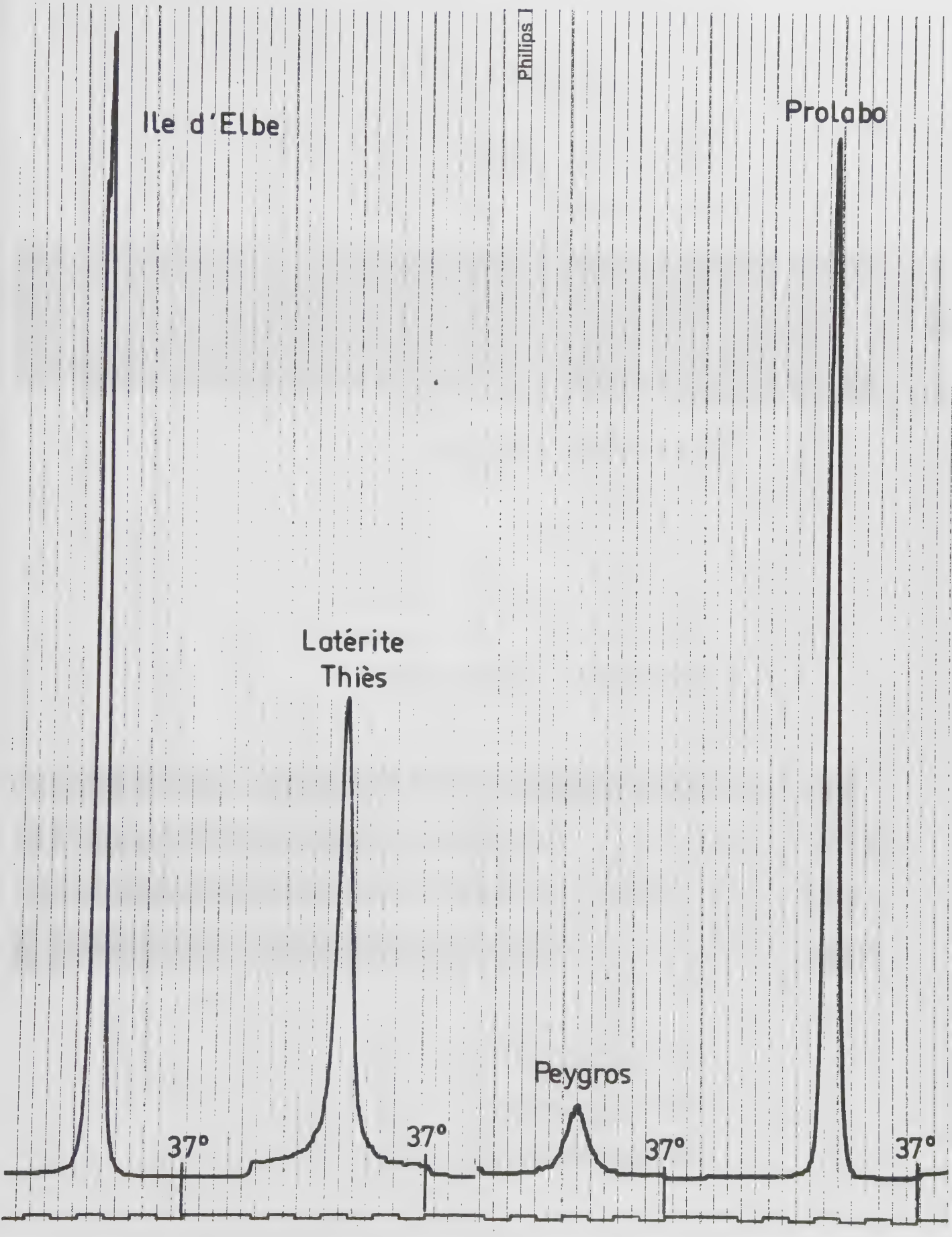
On voit nettement que les raies en retour sont beaucoup trop faibles pour être utilisables.

Par ailleurs on remarque les interférences de 5 raies de boehmite ou de kaolinite avec des raies d'hématite.

Le dépouillement du diagramme de la bauxite BX-N (voir tableau II-10) montre que seule la raie de l'hématite ($_{10.4}$) est utilisable dans tous les cas.

Mais, dans la figure II-14, représentant les diagrammes NONIUS des hématites alumineuses avec étalon interne quartz, on remarque que le déplacement de la raie ($_{20.4}$) de l'hématite est très sensible en fonction de la teneur en alumine ; nous avons donc pu choisir également cette raie, mais uniquement dans les échantillons sans boehmite (cas des pseudobauxites, par exemple).

HEMATITE _ CRISTALLINITE

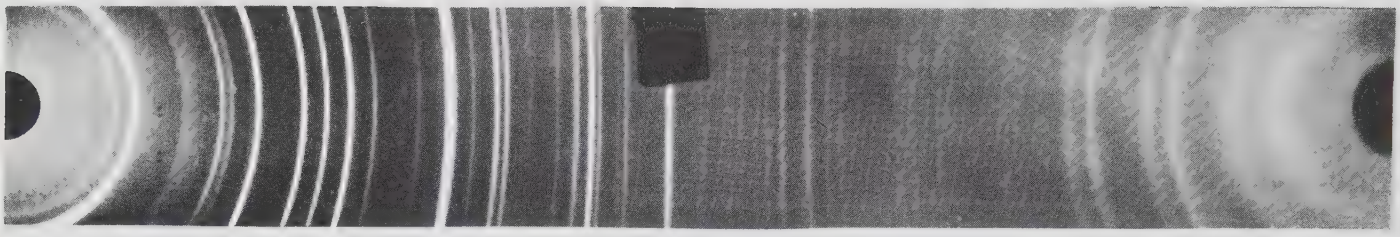


Dans les bauxites la raie principale de l'hématite est particulièrement élargie et affaiblie.

Fig. II-15

HEMATITE

Dans la bauxite BX-N



Chambre Philips

Chambre Nonius

H hématite
K kaolinite
B boehmite

Le diagramme complet, en chambre Philips, montre que les raies en retour, trop faibles, sont inutilisables.

Le diagramme en direct pris en chambre Nonius (de dispersion double) met en évidence des chevauchements de raies de l'hématite soit avec celles de la boehmite, soit avec celles de la kaolinite.

TABLEAU II-10

BAUXITE BX - N

Dépouillement du diagramme Philips

Intensité des raies	Diamètre des raies en mm.	Distance réticulaires en Å	Nature du minéral
tf	28,5	7,15	K
F	33,75	6,11	B
tf	46,0	4,45	K
mf	56,7	3,66	H
f	59,0	3,51	Anatase
F	66,0	3,16	B
m	77,8	2,69	H
m	83,6	2,51	H + K
F	90,0	2,35	B
f	96,0	2,20	H
f	107,8	1,98	B
m	115,2	1,86	B
m	116,2	1,85	B + H
f	121,8	1,77	B
f	127,8	1,69	H + K
f	130,3	1,66	B
tf	136,3	1,596	H
tf	143,5	1,527	B
f	148,1	1,484	H + K
m	152,0	1,452	H + B
f	154,4	1,434	B

Nous avons donc établi deux courbes de dosage :

a) cas général :

Nous avons choisi (comme Bardossy, 1968) la raie la plus intense de l'hématite $(_{10.4})$; l'étalon interne est le chlorure de sodium qui présente l'avantage d'une raie intense à proximité (c'est d'ailleurs, la raie principale : d $(_{200})$ = 2,82 Å).

La courbe a été construite avec 4 points, c'est-à-dire l'hématite et les 3 hématites alumineuses (3,75-10,68 et 14,21 % en Al_2O_3).

Les 4 échantillons sont examinés après adjonction d'environ 20 % de NaCl. Après homogénéisation et broyage au mortier d'agate, les poudres sont tassées dans des porte-échantillons de taille réduite 10 x 10 x 0,2 mm (soit environ 20 mm) ; en effet pour être sûr de l'homogénéité des prélèvements dans les bauxites, il est préférable d'utiliser de très petits fragments.

Pour chaque échantillon on fait systématiquement 5 enregistrements pour éviter les erreurs accidentelles.

Sur le papier on mesure la distance séparant l'axe des raies Kα (dans cette zone des petits angles θ,α1 et α2 ne sont pas résolus).

On obtient le tableau suivant (colonnes 1 et 2) :

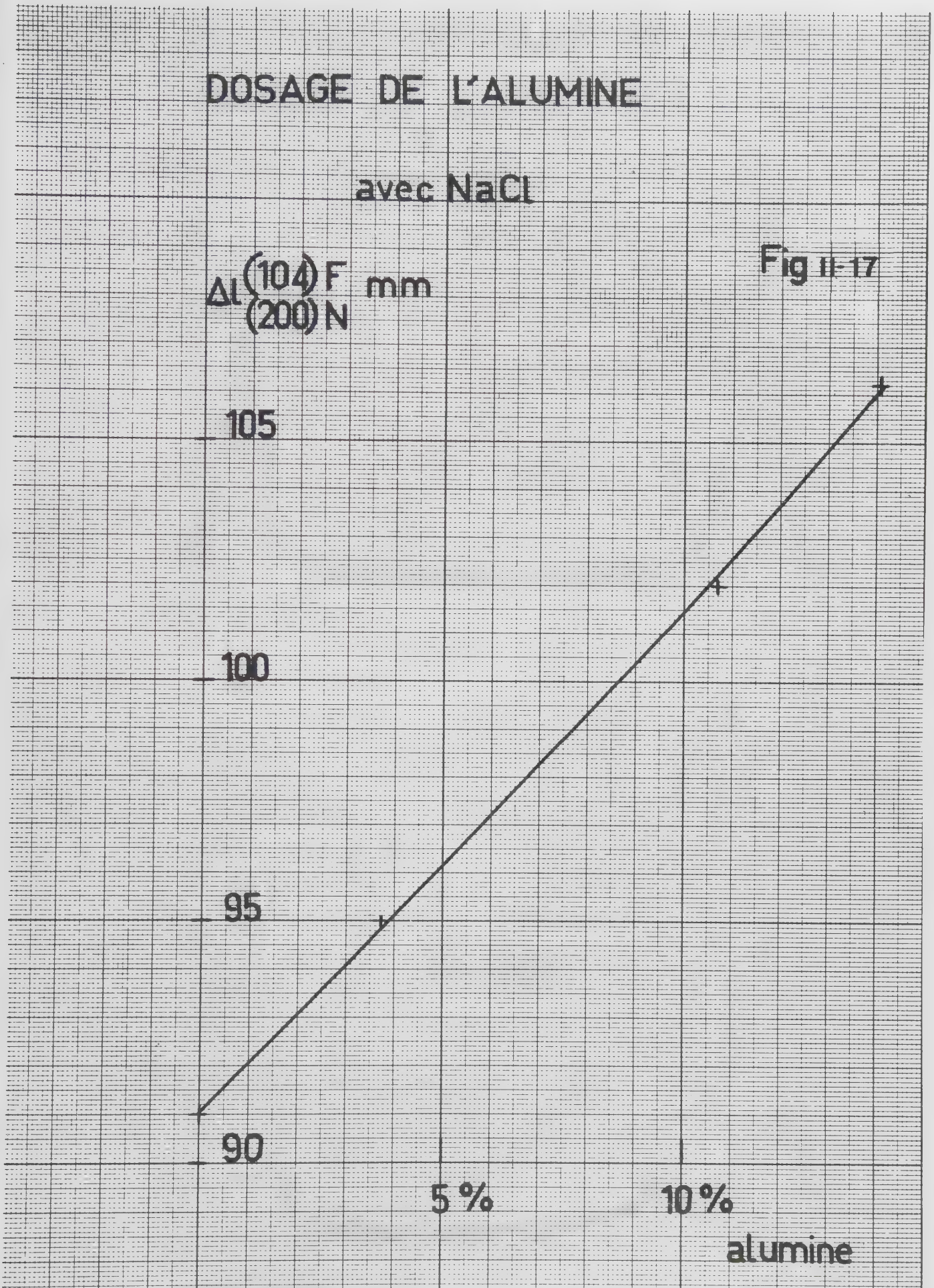
Echantillons	Distance entre Kα $(_{200})$ NaCl Kα $(_{10.4})$ Fe_2O_3 en mm	Distance entre Kα1 $(_{11.2})$ quartz Kα $(_{20.4})$ Fe_2O_3 en mm
Hématite pure	91,0	41,0
3,75 % alumine	95,0	36,5
10,68 % alumine	102,0	26,5
14,21 % alumine	106,5	18,5

La courbe obtenue (voir fig.II-17) est proche d'une droite. La figure II-18 montre 2 enregistrements l'un à 10,68, l'autre à 14,21% d'alumine. (F correspond à Fe_2O_3 et N à NaCl

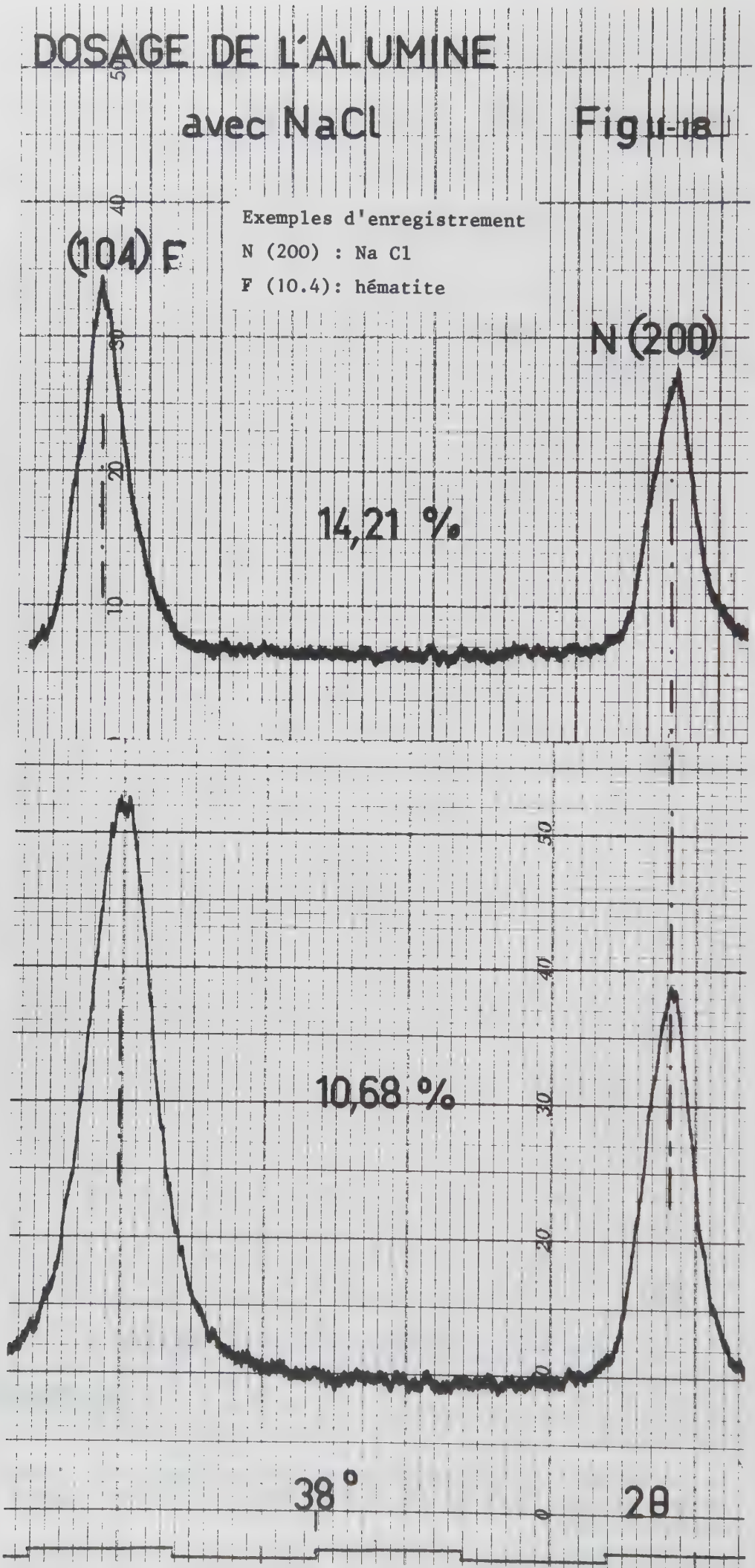
b) cas particulier : absence de boehmite :

On utilise la raie $(_{20.4})$ de l'hématite et la raie $(_{11.2})$, très proche du quartz (étalon interne), en effet :

- hématite d $(_{20.4})$ = 1,838 Å
- quartz d $(_{11.2})$ = 1,816 Å



La courbe donne le % d'alumine substituée en fonction de l'écart en mm entre les raies K_{α} (10.4) de l'hématite et (200) de NaCl (étalon interne).


DOSAGE DE L'ALUMINE
avec NaCl
Fig II-18
Exemples d'enregistrement
N (200) : Na Cl
F (10.4): hématite
(104) F
N(200)
14,21 %
10,68 %
38°
2θ

La courbe étalon a été construite comme précédemment (mais en ajoutant 40 % environ de quartz au lieu de NaCl, et la sensibilité passe de 1.600 à 800 coups par seconde).

Les réflexions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du quartz étant résolues nous avons donc considéré les raies $K\alpha_1$ (11.2) du quartz et $K\alpha$ (20.4) de l'hématite.

Les mesures sont reproduites dans la dernière colonne du tableau précédent, et la courbe résultante dans la figure II-19.

On voit immédiatement que les déterminations sont plus précises avec la raie (20.4), puisque l'écart entre l'hématite et la solution solide à 14,21 % est de 15,5 mm avec la raie (10.4) et de 22,5 mm avec la raie (20.4) ; en outre avec cette dernière raie les distances mesurées sont plus courtes, ce qui diminue les erreurs dues aux déformations éventuelles du papier.

La figure (II-20) montre 2 enregistrements correspondant encore l'un à 10,68 % d'alumine, l'autre à 14,21 %, mais avec le quartz (symbolisé par Q).

On note un écart plus grand dans le 2ème cas.

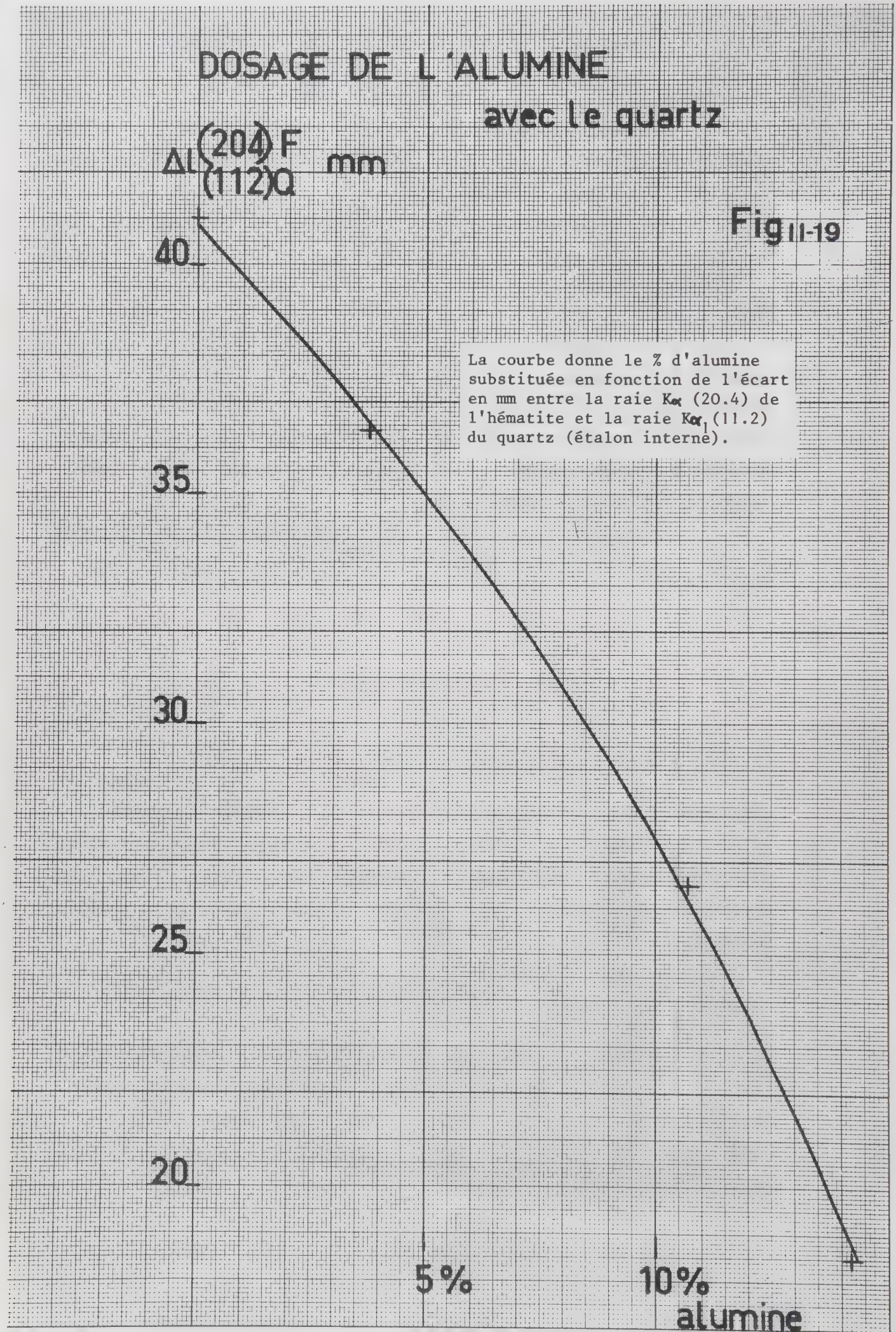
II-3-4-2-2. - Mode opératoire :

En conclusion, le dosage de l'alumine substituée dans l'hématite est réalisé de la manière suivante :

a) Si la raie (20.4) de l'hématite est utilisable (réflexion suffisamment intense et absence de boehmite), on ajoute environ 40 % de quartz, à moins qu'il y en ait (ocres par exemple) ; après homogénéisation dans un mortier d'agate on enregistre les raies (20.4) de l'hématite et (11.2) du quartz. Leur écartement donne directement la teneur en alumine.

b) Dans les autres cas on ajoute environ 20 % de NaCl et on enregistre les raies (10.4) de l'hématite et (200) du NaCl. Leur écartement, de même, se traduit en % d'alumine.

La précision de la mesure dépend de l'état cristallin et de la teneur relative en hématite. Dans les cas les plus favorables on peut espérer une évaluation en % exacte à ± 0,4 ; dans les cas les moins favorables la précision est ± 1, c'est-à-dire qu'une teneur estimée à 5 % est comprise en réalité entre 4 et 6 %.


DOSAGE DE L'ALUMINE
avec le quartz
Δ L (204) F (112) Q mm
Fig II-19
40
35
30
25
20
La courbe donne le % d'alumine substituée en fonction de l'écart en mm entre la raie Kα (20.4) de l'hématite et la raie Kα1 (11.2) du quartz (étalon interne).
5 %
10 %
alumine

DOSAGE DE L'ALUMINE
avec le quartz

Exemples d'enregistrement
F (20.4) : hématite
Q (11.2) : quartz

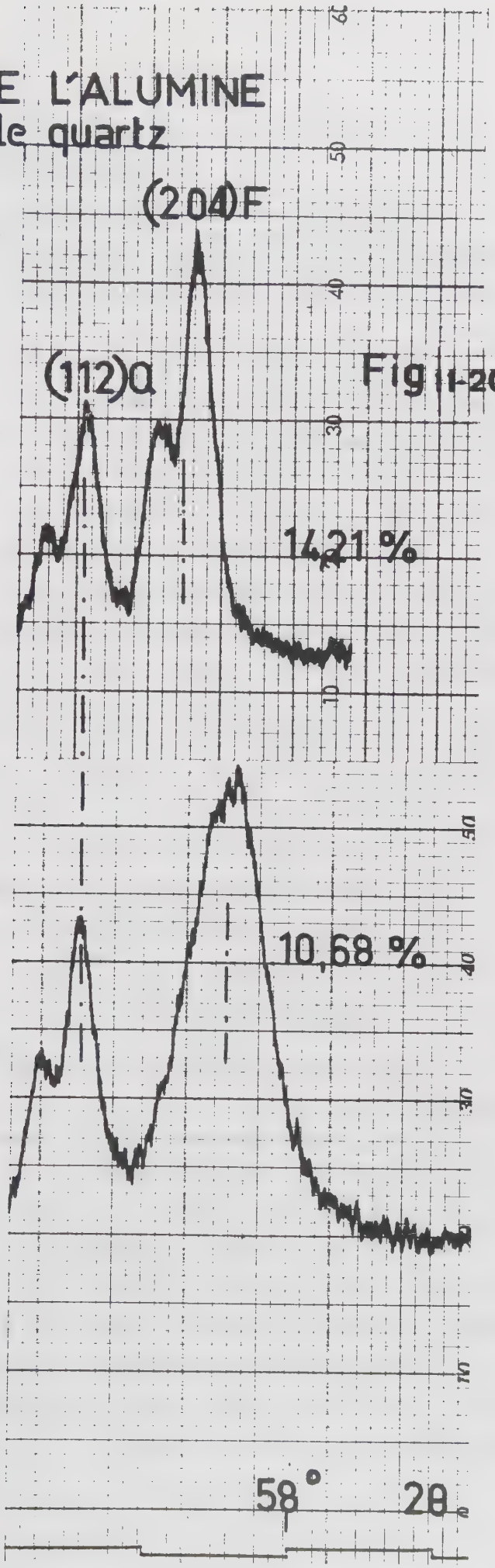


Fig 1-20

II-3-4-2-3. - Application aux bauxites : nécessité d'un traitement préalable :

Nous avons constaté qu'il fallait chauffer au préalable les bauxites, aux environs de 1.000°C pour obtenir la valeur correcte de la teneur en alumine, sinon le calcul donne des chiffres nettement inférieurs.

Notre méthode a été vérifiée par une technique totalement différente, l'effet Mössbauer que Janot (1970) a utilisé pour doser l'alumine dans les constituants ferrugineux de bauxites. Il nous a, d'ailleurs envoyé un échantillon, dit "Bauxite 5", dont il avait déterminé le taux d'alumine dans le réseau de l'hématite, soit 12 %.

Nous avons examiné quatre échantillons : celui de M. Janot, deux prélèvements de Peygros (Var) et un de Villecroze (Var). Les trois premiers échantillons sont constitués essentiellement de boehmite, de kaolinite et d'hématite ; dans le 4ème échantillon la boehmite manque.

Pour essayer de savoir pourquoi la teneur en alumine calculée par rayons X était plus forte après cuisson, nous avons examiné les quatre échantillons dans les conditions suivantes :

1 - tel quel

2 - après cuisson à 1.000°C

3 - après attaque NaOH/2N bouillant

4 - après attaque NaOH/2N bouillant suivie de cuisson à 1000°C.

5 - après attaque NaOH/13N (ou 8N) bouillant

6 - après attaque NaOH/13N (ou 8N) bouillant suivie de cuisson à 1.000°C.

Les teneurs en alumine, obtenues dans ces essais, sont les suivantes :

On constate que les chiffres obtenus après cuisson à 1.000°C sont très proches de ceux donnés par M. Janot ; ce sont donc les valeurs correctes pour la teneur en alumine.

L'attaque sodique avec NaOH/2N bouillant qui détruit la kaolinite mais pas la boehmite, n'enlève pas l'alumine substituée dans l'hématite, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre.

Par contre le traitement plus drastique avec NaOH/8N et surtout 13N bouillant (qui dissout la boehmite) enlève une fraction importante de l'alumine substituée.

INFLUENCE DE TRAITEMENTS DIVERS SUR
L'EVALUATION DE L'ALUMINE SUBSTITUEE

Echantillons	Mode opératoire	Teneur en alumine %	
		rayons X	Effet Mössbauer
Peygros 2	Tel quel	2	9
	1000°C	9	
	NaOH/2N	2	
	NaOH/2N puis 1000°C	9	
	NaOH/13N	2	
	NaOH/13N puis 1000°C	2	
Peygros 4	Tel quel	2	8
	1000°C	9	
	NaOH/2N	2	
	NaOH/2N puis 1000°C	9	
	NaOH/13N	2	
	NaOH/13N puis 1000°C	3	
Bauxite 5	Tel quel	2	12
	1000°C	11	
	NaOH/2N	2	
	NaOH/2N puis 1000°C	11	
	NaOH/13N	2	
	NaOH/13N puis 1000°C	5	
Villecroze 1 (sans boehmite)	Tel quel	1	non examiné
	1000°C	10	
	NaOH/2N	1	
	NaOH/2N puis 1000°C	10	
	NaOH/8N	1	
	NaOH/8N puis 1000°C	6	

Ces résultats montrent que, le fait de trouver une teneur en alumine plus forte à 1.000°C, n'est pas dû à un enrichissement de la solution solide à partir de l'alumine de la kaolinite ou de la boehmite.

Il s'agit certainement d'une recristallisation de l'hématite et peut être d'une homogénéisation d'une population d'hématites diversement cristallisées et à divers taux de substitution.

De toute manière on observe après cuisson à 1.000°C un affinement des raies de l'hématite.

II-3-4- .- Conclusion :

La méthode mise au point permet de mesurer simplement et avec précision le taux d'alumine substituée dans l'hématite.

Il suffit pour cela de chauffer l'échantillon à 1.000°C et d'y ajouter un étalon interne quartz ou NaCl.

Dans les bauxites ce taux voisine, en moyenne 10 %.

II-3-5 - Détermination cristallographique de la goethite :

Dans les bauxites que nous avons examinées la goethite est relativement rare (Duboul-Razavet et Périnet, 1959 ; Périnet, 1964) ; Périnet et Durant, 1967) et, lorsque l'on en trouve, il est difficile de l'isoler ; mais dans certains cas une étude cristallographique a été possible.

Cet examen présente un intérêt certain du fait de la possibilité de substitution partielle du fer par de l'aluminium dans le réseau de la goethite.

Dans la nature ce remplacement semble plus fréquent que pour l'hématite ; de nombreux chercheurs ont, en effet, noté des substitutions jusqu'à 20 % en mole dans les goethites naturelles, les plus courantes, d'ailleurs, ne dépassant pas 10 %.

On peut citer en particulier les travaux suivants :

- 1941 : Correns et Engelhardt
- 1957 : Beneslavsky
- 1961 : Norrish et Taylor
- 1966 : Wefers
- 1968 : Bardossy
- 1970 : Janot et Gibert
- 1971 : Janot et alter
- 1971 : Grubb

- 1972 : Nicolas et Bildgen.

Mais le calcul de la teneur en alumine substituée est beaucoup moins précis que pour l'hématite si l'on juge d'après la littérature. Jónás et Solymár (1970) qui ont synthétisé des goethites alumineuses sont d'accord avec les déterminations de Thiel (1963) mais seulement pour des substitutions ne dépassant pas 15 %. Ils ont utilisé les modifications des distances réticulaires des plans $(_{130})$, $(_{021})$, $(_{111})$ et $(_{140})$.

II-3-5-1. - Evaluation de la teneur en alumine :

Nous avons constaté que, pour les bauxites, les raies $(_{021})$ et $(_{130})$ étaient inutilisables, la première étant trop faible, la deuxième interférant avec une raie de l'hématite. Le plan $(_{111})$ peut servir lorsqu'il n'y a pas de quartz et, seul, le plan $(_{140})$ peut être toujours utilisé.

Nous n'avons pas essayé de préparer des goethites alumineuses, comme nous l'avons fait pour l'hématite, estimant que le petit nombre de goethites à analyser ne justifiait pas une étude longue et peut être aléatoire ; nous nous sommes donc contenté d'utiliser les données de Jónás et Solymár pour tracer des courbes permettant d'évaluer le % d'alumine substituée d'après les variations de distances réticulaires des plans $(_{111})$ et $(_{140})$.

Pour établir ces graphiques nous avons considéré les écarts réticulaires et non les valeurs absolues des distances réticulaires ; en effet, pour la goethite pure, nos valeurs ne concordent pas exactement avec celles des auteurs ci-dessus.

Ils ont pris les chiffres de la fiche A.S.T.M. n°17.536 :

$$d\ (_{111}) = 2{,}452\ \text{Å}$$
$$d\ (_{140}) = 2{,}192\ \text{Å}$$

or un calcul très simple (système orthorhombique), d'après les valeurs des paramètres données dans la même fiche, conduit à :

$$d\ (_{111}) = 2{,}447\ \text{Å}$$
$$D\ (_{140}) = 2{,}189\ \text{Å}$$

Par ailleurs nous avons mesuré ces deux plans avec une goethite fournie par la Société des Couleurs de Provence et dont nous avons vérifié la pureté (après calcination à 1000°C, on obtient bien une hématite avec d $(_{13.\underline{10}})$ = 0,90791 Å).

Pour évaluer d $(_{111})$ nous avons utilisé comme étalon interne le rutile (d $(_{101})$ = 2,482 Å) ; pour d $(_{140})$ c'est le quartz qui a été mis à contribution (d $(_{200})$ = 2,127 Å).

Nous avons ainsi trouvé pour la goethite pure :

$$d\ (_{111}) = 2{,}447\ \text{Å}$$

$$d\ (_{140}) = 2{,}190\ \text{Å}$$

On peut constater, par rapport aux valeurs théoriques calculées, les écarts suivants :

Plan	Jónás et Solymár	Périnet
$(_{111})$	+ 0,005 Å	nul
$(_{140})$	+ 0,002 Å	+ 0,001 Å

Nos valeurs sont donc très proches des chiffres théoriques. De toute manière, en mesurant des variations d'un paramètre au lieu des paramètres eux mêmes, les résultats obtenus avec des appareillages différents, sont, plus valablement, comparables.

II-3-5-1-1. - Technique opératoire :

Avec les distances réticulaires données par Jónás et Solymár nous avons construit le graphique de la figure (II-21) donnant le % d'AlOOH substituée en fonction des écarts réticulaires.

$$\Delta\ d\ (_{111}) \text{ et } \Delta\ d\ (_{140}).$$

On note pour d $(_{140})$ une corrélation assez correcte entre Δ d et la teneur en alumine car en extrapolant pour l'écart nul on obtient bien une teneur proche du zéro.

Par contre, pour d $(_{140})$, la corrélation n'est que, partiellement satisfaisante ; en effet, entre 7 et 14 % d'alumine les points représentatifs sont alignés sur une droite, mais si l'on extrapole cette dernière, on obtient une teneur de 4 % alors qu'elle devrait être nulle.

Il faut donc mieux, quand cela est possible, c'est-à-dire quand il n'y a pas de quartz, utiliser le plan $(_{111})$.

A titre d'exemple, avec un matériel dont nous disposions abondamment, une concrétion des ocres d'Apt, contenant de la goethite,

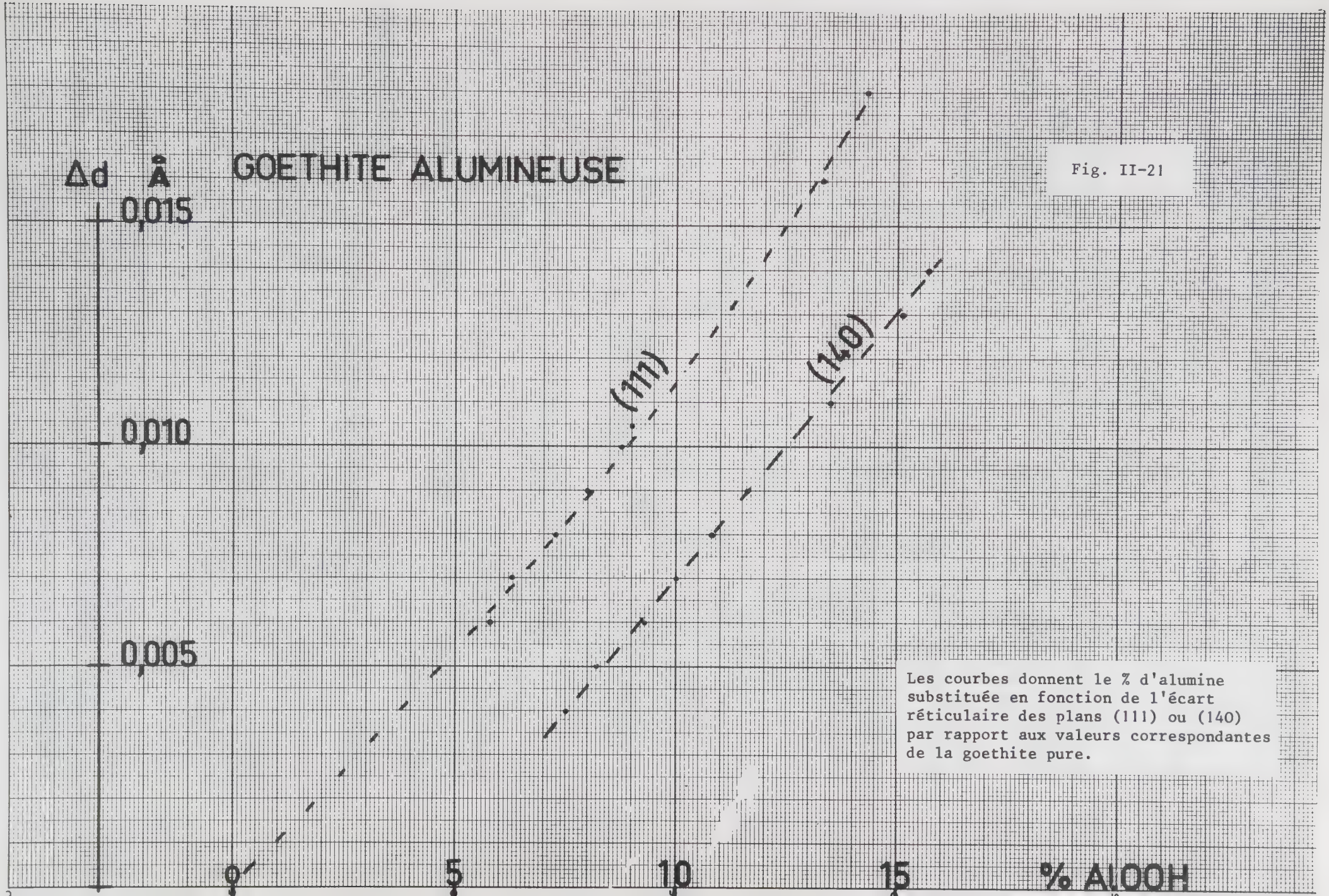


Fig. II-21

Les courbes donnent le % d'alumine substituée en fonction de l'écart réticulaire des plans (111) ou (140) par rapport aux valeurs correspondantes de la goethite pure.

de la kaolinite et seulement des traces (non gênantes) de quartz, nous avons obtenu :

$$\Delta d\ (_{111}) = 0{,}007\ \text{Å}$$
$$\Delta d\ (_{140}) = 0{,}007\ \text{Å}$$

ce qui correspond, pour le premier graphique, à une teneur de 6 à 7 %. en alumine substituée et pour la deuxième courbe, à des valeurs plus fortes, aux environs de 10 %.

Donc, si l'on admet que la valeur correcte est obtenue à partir du plan $(_{111})$, on constate, qu'avec $(_{140})$, les résultats sont entachés d'une erreur relative énorme.

Ceci n'est pas une raison pour rejeter toute évaluation d'alumine substituée, à partir du plan $(_{140})$; on peut classer des goethites alumineuses et obtenir un ordre de grandeur du % de substitution.

La figure II-22 représente les enregistrements suivants :

- goethite pure avec étalon interne quartz : Q
- goethite pure avec étalon interne rutile : R

et au-dessus la concrétion de Roussillon.

On peut observer le net déplacement des raies $(_{111})$ et $(_{140})$ de la goethite.

A noter la présence d'un peu d'hématite (H).

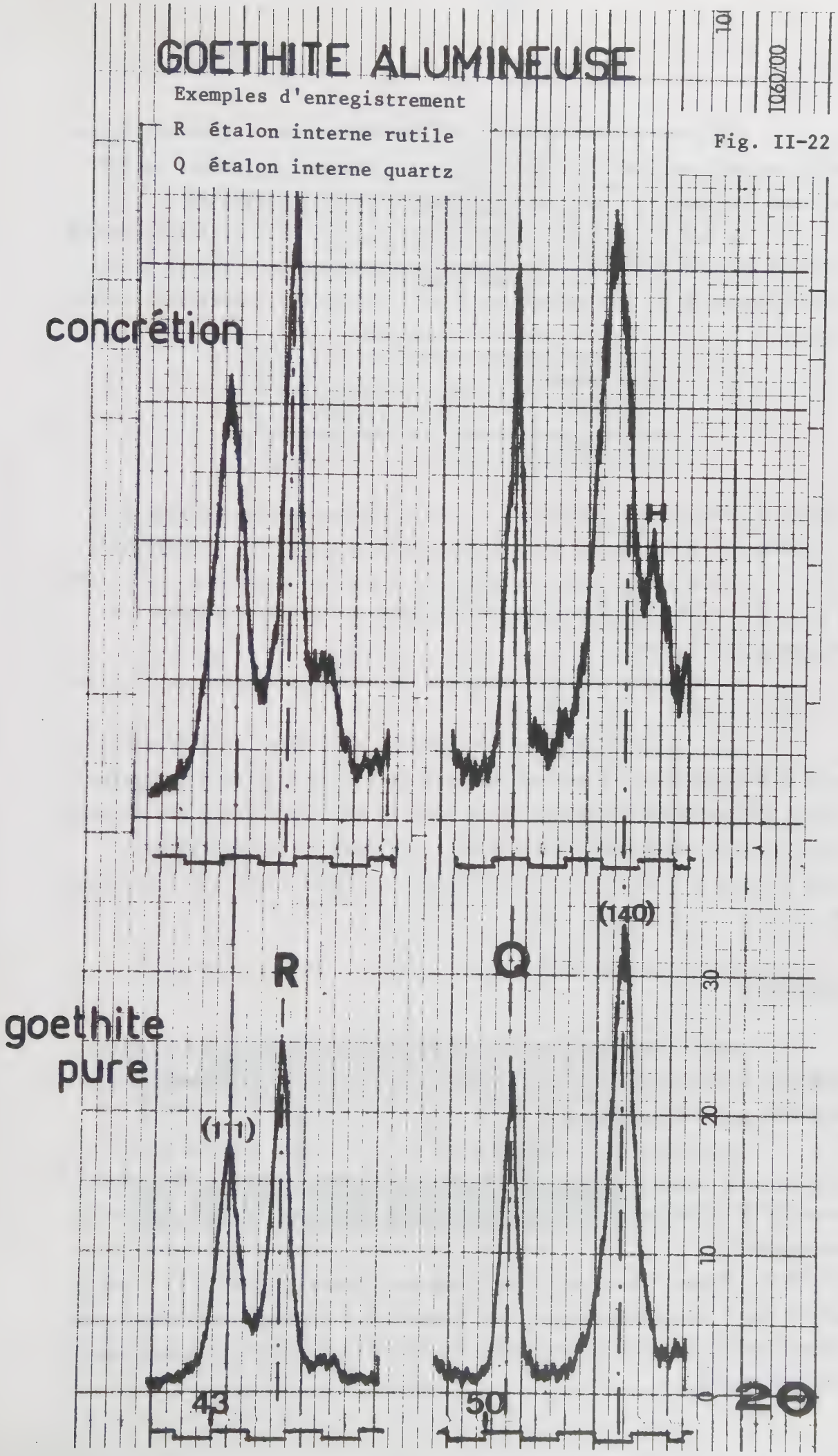
II-3-5-1-2. - Conclusions :

L'évaluation de l'alumine substituée est beaucoup moins précise pour les goethites que pour les hématites. On peut seulement espérer obtenir un ordre de grandeur, et un classement, dans une certaine mesure.

II-3-6 - Détermination cristallographique de la boehmite :

Certains auteurs affirment avoir trouvé des boemites contenant du fer dans leur réseau. Ainsi Rooksby (in Brown, 1951, p.972) aurait décelé dans une bauxite une boehmite présentant une légère variation des raies correspondant à une solution solide boehmite-lépidocrocite.

Caillère et Pobeguin (1961) sont certaines d'avoir identifié dans les bauxites des boehmites ferrifères, d'après un calcul précis de la teneur en eau ; elles signalent toutefois n'avoir remarqué aucune différence avec les paramètres de la boehmite pure.


GOETHITE ALUMINEUSE
Exemples d'enregistrement
R étalon interne rutile
Q étalon interne quartz
Fig. II-22
concrétion
goethite pure
R
Q
H
(111)
(140)
43
50
20

Villiers et Van Rooyen (1967) affirment avoir synthétisé des solutions solides boehmite-lépidocrocite présentant les mêmes paramètres que la boehmite pure, avec seulement des raies élargies.

Au moyen de mesures magnétiques ils auraient également trouvé dans les sols, des minéraux analogues mais amorphes aux rayons X. Les deux hydrates ayant des paramètres cristallographiques nettement différents :

paramètres	a	b	c
boehmite	2,868	12,227	3,70
lépidocrocite	3,07	12,54	3,88

on peut s'étonner que l'introduction de l'aluminium dans le réseau de la lépidocrocite ne conduise qu'à une diminution de la cristallinité.

On voit bien sur la figure II-23 que les diagrammes de rayons X (pris en chambre Philips) des deux hydroxydes orthorhombiques sont nettement différents.

La boehmite a été fournie par le Centre de Recherche Péchiney d'Aubervilliers.

Par contre nous avons dû préparer nous mêmes la lépidocrocite en nous inspirant de la méthode de Welo et Baudisch citée par Ségalen (1964) : nous avons précipité du $Fe(OH)_2$ à partir de $FeCl_2$ par la pyridine, et nous avons fait barboter de l'air dans le mélange après y avoir ajouté de l'eau ; c'est le précipité le plus léger qui a été isolé et lavé.

Conclusion.

Ainsi nous avons pu constater que, dans toutes les bauxites examinées, le diagramme de la boehmite correspondait exactement à la boehmite pure de synthèse.

A signaler, par ailleurs que nos résultats sont en accord avec ceux de Maurel (1966) qui conclut : "si les boehmites ferrifères existent à la température ordinaire, elles ne peuvent être qu'à l'état métastable".

On peut citer enfin les récents travaux de Gout (1971) qui a montré que l'eau excédentaire (par rapport à l'alumine) est liée à des hydroxydes de fer libres amorphes, la boehmite ferrifère n'ayant jamais été rencontrée.

Comparaison des diagrammes de rayons X en chambre Philips de la boehmite et de la lépidocrocite.

Ø = diamètre des raies en mm

d = distance réticulaire en Å

Boehmite		h k l	Lépidocrocite	
Ø	d		Ø	d
33,75	6,11	020	32,8	6,27
66,0	6,16	021	63,2	3,29
90,0	2,347 {	041	-	-
		130	85,1	2,473
-	-	111	89,2	2,362
107,8	1,983	131	101,5	2,086
115,2	1,862	150	} 110,5	1,935
116,2	1,856	002		
121,8	1,771	022	116	1,848
130,3	1,662	151	124,5	1,733
143,5	1,528	080	139,5	1,567
152	1,454	132		
154,4	1,435	200	142,8	1,532
			144,2	1,523

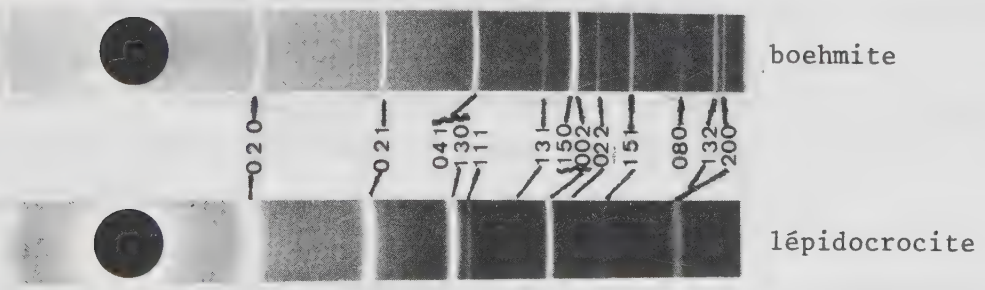


Fig. II-23

II-3-7 - Détermination cristallographique du manganèse :

Après les premières observations de Vincent (1953), concernant les bauxites de l'Hérault, la présence de manganèse a été signalée par de nombreux auteurs, à la limite mur-bauxite, généralement sous la forme de minces encroûtements. Pendant longtemps on a parlé de composés amorphes ou encore cryptocristallins, réunis sous le nom de psilomélanes. Puis en 1968, Bardossy identifie la lithiophorite et la todorokite en France, en Grèce et en Hongrie. En 1969 Caillère et Pobeguin trouvent de la lithiophorite dans le Var alors qu'en 1970 Valeton parle de todorokite.

Ces deux espèces minérales n'ont pas une composition chimique bien définie.

Ainsi, pour la todorokite, on trouve à la même date les formules suivantes :

Frondel et al. (1960) : $(Mn, Mg, Ca, Ba, Na, K)_2\ Mn_5O_{12}.\ 3H_2O$

Straczek et al. (1960) : $(Na,Ca,K,Mn^{+2})\ (Mn^{+2})Mn^{+2},Mg)_6O_{12}.\ 3H_2O$

Pour la lithiophorite on trouve également plusieurs compositions :

Wadsley (1950) : $(Li,K,Na)_{0,18}(Mn^{+2},Mg,Ca)_{0,26}(Al,Fe^{+3})_{0,35}(Mn^{+4})_{0,9}O_3$ H_2O.

Ramdohr (1956) : $(Li,Al)\ MnO_2\ (OH)_2$

Berry (1962) : $Li, Mn, Al_2O_9.\ 3H_2O$.

II-3-7-1. - Difficultés de diagnostic :

Cette variété dans la composition chimique se répercute dans les diagrammes de rayons X, et dans la littérature, on note certaines divergences, ainsi que le montre le tableau suivant :

On voit que le diagramme de rayons X des deux composés du manganèse comprend des raies dont deux seulement sont relativement intenses et qui se trouvent pratiquement au même endroit. Théoriquement les intensités relatives ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances réticulaires. Mais, outre les variations signalées dans la valeur de ces données, ces sels de manganèse sont mal cristallisés, et sont mêlés souvent de calcite et toujours de kaolinite ; cela complique encore le diagnostic.

TABLEAU II-11

Diagrammes des sels de manganèse

Todorokite				Lithiophorite			
ASTM		13-164	Littérature	Littérature	ASTM	16-364	
hkl	I	d	d	d	d	I	hkl
001	100	9,68	9,56 - 9,68	9,27 -9,50	9,45	50	001
?			6,98 - 7,20				
002	80	4,80	4,78 - 4,81	4,78 - 4,81	4,71	100	002
				4,41			?
				3,35			?
003	15	3,22	3,18 - 3,22	3,02 - 3,14	3,14	30	003
210	20	2,46	2,45 - 2,46	2,49 - 2,51	2,49	30	$\bar{1}11$
004	40	2,39	2,39 - 2,41	2,37 - 2,38	2,37	70	111
401	15	2,34	2,33 - 2,36	2,28 - 2,30	2,28	10	$\bar{1}12$
212	20	2,22	2,19 - 2,23				
402	5	2,15	2,13 - 2,15	2,10 - 2,13	2,13	10	112
312	20	1,98	1,98 - 2,00	2,05 - 2,06	2,05	10	$\bar{1}13$
				1,87 - 1,88	1,88	70	113

Or il est difficile de différencier la raie principale de la kaolinite de la raie principale de la ranciéite, autre oxyde de manganèse de formule $(Ca,Mn)_{0,4}\ MnO_2.3H_2O$ (Richmond et al., 1969).

Théoriquement, encore, on devrait facilement distinguer le plan de base à 7,18 Å de la kaolinite et la raie principale de la ranciéite dont la distance réticulaire est de 7,492 ou 7,57 Å, suivant les auteurs ; mais là encore la faible cristallinité rend la résolution aléatoire.

II-3-7-2 : Essais de traitement chimique préalable :

Nous avons donc pensé pour lever l'ambiguïté soit à modifier la kaolinite soit à l'extraire.

- Pour la première opération nous avons d'abord essayé la technique d'étude des argiles destinée à différencier la kaolinite et

la chlorite, le traitement à l'hydrazine (Wada, 1968), qui fait passer le plan de base de la kaolinite de 7,18 à 10,36 Å. Ce procédé s'est révélé inapplicable car le manganèse, oxydant énergique, réagit vivement avec le réducteur qu'est l'hydrazine. Nous avons donc employé le D.M.S.O. (diméthysulfoxyde) qui provoque une expansion à 11,16 Å (Olejnik, 1968), bien que la réaction ne soit pas totale et qu'il reste toujours de la kaolinite non expansée.

- Pour la deuxième opération nous avons utilisé une attaque de courte durée avec NaOH/2N bouillant qui permet de dissoudre la kaolinite sans attaquer les sels de manganèse et sans former d'hydroxysodalite (gênante à cause de son diagramme de rayons X).

Nous avons constaté que la meilleure méthode consiste à combiner les deux traitements (Périnet et Lafont, 1972).

II-3-7-3. - Technique opératoire :

La méthode mise au point comprend trois phases, à savoir :

1 - attaque acide pour détruire le calcaire,

2 - attaque sodique pour éliminer la kaolinite,

3 - examen aux rayons X des composés du manganèse ainsi concentrés.

Finalement on peut préconiser la technique opératoire suivante :

1) décalcification très classique avec HCl $\frac{N}{10}$ par exemple.
2) attaque sodique avec NaOH/2N bouillant pendant 30 minutes.
3) contrôle aux rayons X soit avec une chambre à film avec anode fer soit avec un diffractomètre équipé d'un monochromateur arrière.
   a - si la raie à 7,18 - 7,50 Å disparaît complètement le traitement est suffisant : il s'agit de kaolinite ; il n'y a pas de ranciéite.
   b - si la raie ne disparaît pas totalement il y a doute car l'attaque peut n'avoir pas été totale et il faut procéder à la 4ème opération.
4) traitement au D.M.S.O. auquel on ajoute 10 % d'eau pour augmenter la réactivité : à 200 mgr de produit on mélange 20 ml de D.M.S.O. et 2 ml d'eau ; on agite pendant 3 jours et on filtre.

Le produit ainsi récupéré est séché sous infra-rouge pour être introduit dans un tube si l'on utilise une chambre ; il est pris à l'état de pâte et étalé sur un porte échantillon si l'on se sert du diffractomètre.

   a - si la raie à 7,18 - 7,50 Å disparaît tandis qu'apparaît une réflexion à 11,16 Å, c'est qu'il s'agit toujours de kaolinite ; dans le cas contraire on peut affirmer la présence de ranciéite.

5) une fois réglée la question de la ranciéite on peut différencier la todorokite et la lithiophorite sur le produit soumis à l'attaque sodique. Il suffit de considérer l'intensité relative des deux raies principales $(_{001})$ et $(_{002})$.

Si la raie $(_{001})$ est nettement la plus intense, il s'agit de todorokite ; dans le cas contraire on est en présence de lithiophorite. Si les deux raies ne présentent pas une grande différence d'intensité il y a forte probabilité pour l'existence d'un mélange des deux espèces minérales.

II-3-7-4. - Application aux bauxites :

On a pu ainsi constater que la todorokite est toujours présente dans les encroûtements de manganèse ; la lithiophorite est moins fréquente et la ranciéite exceptionnelle.

La figure II-24 montre trois enregistrements diffractométriques correspondant à :

A - Lithiophorite bien cristallisée (Asbolite A de la Nouvelle Calédonie n°98809, Muséum National d'Histoire Naturelle) fournie par Mme Perseil (1972).

B - bauxite de Combecave (Var) après attaque avec NaOH/2N.

C - bauxite de Manville, Alpilles (B.D.Rh.).

L'interprétation est la suivante :

B : Lithiophorite + todorokite + ranciéite, suivant l'ordre d'importance décroissante.

C : Lithiophorite + todorokite en teneur relative sensiblement équivalente.

Remarque 1 : Dans l'échantillon B de Combecave, l'attaque sodique a enlevé la kaolinite et laissé la boehmite B.

Les deux raies principales de la todorokite et de la lithiophorite sont résolues :

T 9,87 Å todorokite $(_{001})$
L 9,59 Å lithiophorite $(_{001})$
T 4,96 Å todorokite $(_{002})$
L 4,75 Å lithiophorite $(_{002})$

La ranciéite n'est visible que par sa raie principale R à 7,24 Å. Dans l'échantillon C, de Manville (brut), la raie principale de la kaolinite K à 7,18 Å est importante.

Les raies $(_{001})$ de la todorokite et de la lithiophorite ne sont pas résolues.

MANGANESE

Diffractogrammes

A lithiophorite de la Nouvelle - Calédonie

B bauxite de Combecave

C bauxite de Manville

Sigles : L : lithiophorite
T : todorokite
R : ranciéite
B : boehmite
K : kaolinite

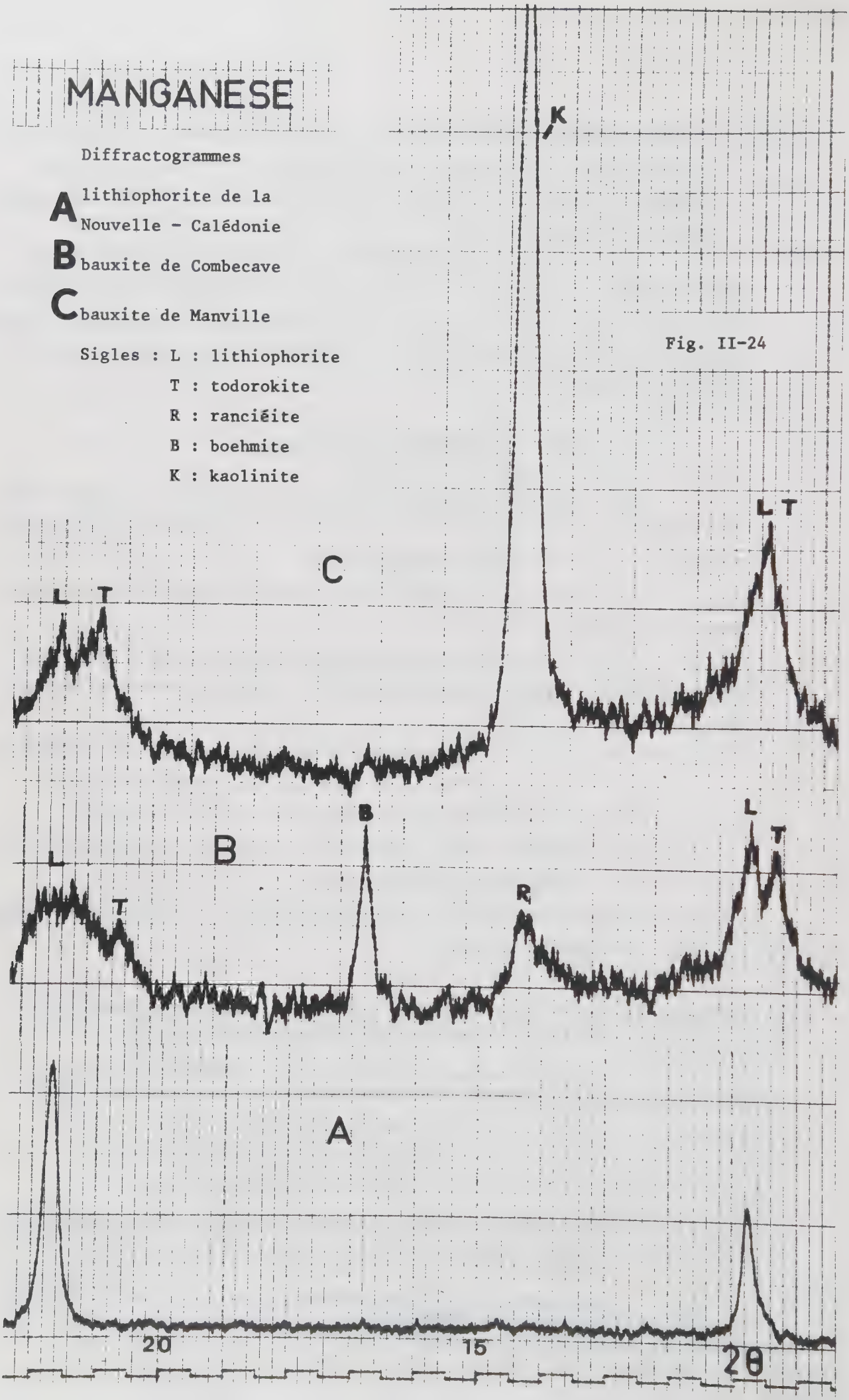


Fig. II-24

Remarque 2 : Nous avons constaté de grandes variations latérales dans la composition de ces manganèses ; ainsi, à Manville un autre prélèvement à moins d'un mètre n'a donné que la seule todorokite ; à Combecave, dans un échantillonnage distant de cinq mètres on n'a trouvé que de la todorokite mêlée de traces de lithiophorite.

II-3-7-5. - Essais complémentaires : A.T.D. :

Nous avons voulu nous rendre compte s'il n'était pas possible par une autre méthode, l'A.T.D. par exemple, de différencier ces oxydes de manganèse, ou tout au moins de confirmer les déterminations par rayons X.

Les recherches bibliographiques ne sont pas très encourageantes : si l'on se réfère à l'important rapport de Dressel et Kenworthy (1961) sur le comportement thermique des minéraux manganésifères, on relève une certaine divergence dans la température des accidents endothermiques ; le seul élément un peu net est la possibilité de différencier la lithiophorite de la todorokite, la première espèce minérale étant caractérisée par un pic entre 460 et 485°C, tandis que, pour la deuxième, cet accident se produit à plus haute température.

Sur la figure II-25 nous avons reproduit quatre enregistrements à 600°C/heure.

La lithiophorite du Muséum (éch. A) montre un petit accident à 310°C dû à la présence de goethite, et un grand pic à 460°C.

Les échantillons Allauch et Combecave sont caractérisés par un pic à 470°C dû à la lithiophorite et un pic vers 550°C dû à la todorokite.

Quant à l'échantillon Peygros on n'y voit que de la todorokite.

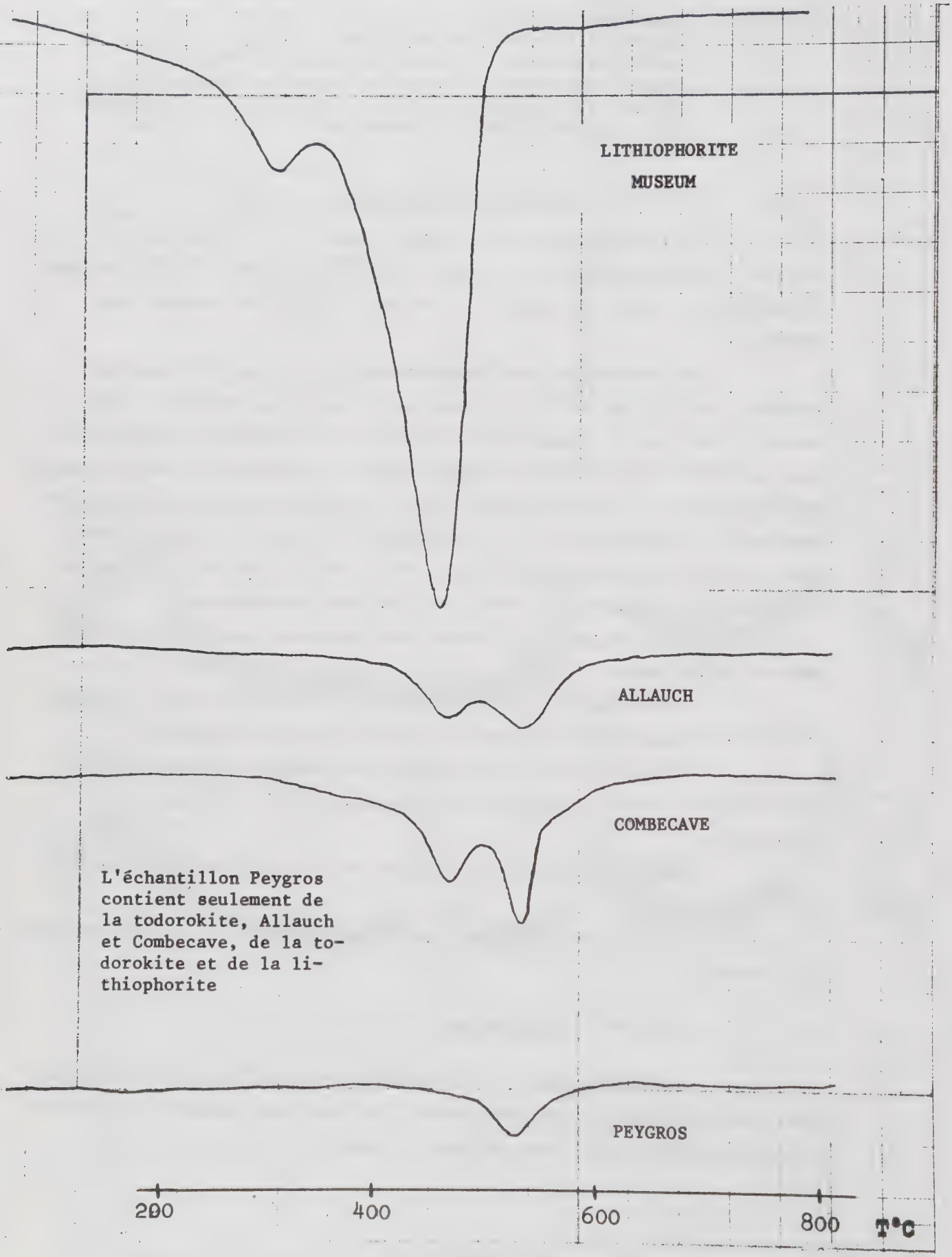
L'A.T.D. confirme donc, dans ces exemples, les déterminations par rayons X.

II-3-7-6. - Conclusions :

La méthode mise au point permet d'identifier avec certitude, dans les encroûtements manganésifères, les diverses phases cristallines. C'est la todorokite qui est toujours présente.

ATD - MANGANESE

Fig. II-25



L'échantillon Peygros contient seulement de la todorokite, Allauch et Combecave, de la todorokite et de la lithiophorite

II-3-8 - Détermination de la composition minéralogique :

Après l'identification radiocristallographique, la composition minéralogique a été établie, soit à partir de l'analyse chimique, soit à partir du dosage par rayons X.

L'évaluation quantitative par diffraction des rayons X a été utilisée uniquement pour le quartz, la calcite et la dolomite, c'est-à-dire, en fait pour les calcaires du mur et du toit. Par contre, pour le matériel bauxitique proprement dit, nous sommes partis de l'analyse chimique, renonçant au dosage par rayons X bien qu'il ait été préconisé dès 1953 par Tertian et al. et, plus récemment, par Bardossy (1966), lequel obtient, pour ses échantillons, une précision excellente de l'ordre de 3 %.

Dans les bauxites que nous avons examinées seuls trois minéraux sont assez abondants pour être éventuellement dosables par rayons X : la boehmite, l'hématite et la kaolinite. Or nous avons constaté, en accord avec de nombreux chercheurs, que la kaolinite pouvait présenter divers états cristallins (voir chapitre II-3-2) entraînant une grande variation dans l'intensité de la raie principale, la seule utilisable pour un dosage. Nous avons noté également des variations d'état cristallin dans l'hématite des bauxites, laquelle contient généralement de l'alumine dans sa structure (voir chapitre II-3-4). Janot et al. (1971) avaient déjà remarqué que le dosage d'une telle hématite par sa raie ($_{10.4}$) était impraticable.

Or, c'est la seule raie utilisable du fait de la présence de la boehmite et de la kaolinite (voir chapitre II-3-4-2).

Ainsi la méthode de Ferrier (1972), à partir des raies ($_{10.2}$) et ($_{20.4}$), est inapplicable pour nos bauxites.

Seule la boehmite pourraît être dosée, ce qui est insuffisant.

Ces faits sont en accord avec le travail de Mercadier (1967) qui note que le dosage par rayons X n'est valable que pour un même gisement, en supposant que l'état cristallin des minéraux ne change pas.

II-3-8-1. - Calcul de la composition minéralogique d'après l'analyse chimique.

La grande majorité des bauxites étudiées ne comporte, comme nous l'avons dit, que trois minéraux majeurs, kaolinite, boehmite, hématite. Il est facile de calculer leur teneur d'après l'analyse

chimique et l'on n'utilise d'ailleurs que trois dosages : silice, alumine, oxyde ferrique (que nous appellerons respectivement S, A, F).

Les masses moléculaires sont les suivantes :

SiO_2 : 60

Al_2O_3 : 102

Fe_2O_3 : 160

$(SiO_2)_2.Al_2O_3.(H_2O)_2$ (kaolinite) : 258

$Al_2O_3.H_2O$ (boehmite) : 120

D'où nous tirons :

- teneur en kaolinite : $S \times \frac{258}{120} = 2,15\ S$
- teneur en alumine de la kaolinite : $S \times \frac{102}{120} = 0,85\ S$
- teneur en alumine de la boehmite : $A - 0,85\ S$
- teneur en boehmite $(A - 0,85\ S) \times \frac{120}{102} = 1,176\ (A - 0,85\ S)$

On peut également calculer la teneur en eau qui doit être un peu inférieure à la perte au feu (eau + CO_2 + matière organique .. etc..)

- teneur en eau de la kaolinite : $S \times \frac{36}{120} = 0,3\ S$
- teneur en eau de la boehmite $(A - 0,85\ S) \times \frac{18}{102} = 0,176\ (A - 0,85\ S)$

Prenons pour exemple la bauxite du Var expédiée à l'usine Péchiney de Gardanne. L'analyse est :

Perte au feu	12
Al_2O_3	53
$Si\ O_2$	7
Fe_2O_3	23
$Ti\ O_2$	3,5
$Ca\ O$	1,5
V_2O_5	0,05
Carbone organique	0,05
	100,1

nous obtenons la composition minéralogique :

kaolinite	15 %
boehmite	55 %
hématite	23 %
anatase	3,5 %
	96,5 %

Les 3,5 % manquant pouvant être attribués à la calcite, les matières organiques et les traces.

La teneur en eau = 10,4 % < 12 %.

Remarque : jusqu'à 15 % de kaolinite la bauxite est acceptable commercialement. A la base des gisements on rencontre souvent des teneurs supérieures à 30 % ; heureusement dans la zone centrale cette teneur peut devenir nulle et l'ensemble de la bauxite est utilisable.

En résumé à partir de l'analyse chimique :

S teneur % en SiO_2

A teneur % Al_2O_3

F teneur % Fe_2O_3

nous obtenons les teneurs suivantes :

kaolinite : 2,15 S

boehmite : 1,176 (A - 0,85 S)

hématite : F

II-3-8-2. - Dosage diffractométrique du quartz, de la calcite et de la dolomite dans les calcaires et les marnes.

Ce dosage par diffraction des rayons X est maintenant bien connu ; il est couramment utilisé du fait de sa rapidité ; il est particulièrement intéressant pour le quartz dont le dosage chimique est long et très aléatoire.

Nous avons donc préparé des mélanges étalon et la méthode a été testée, en ce qui concerne la calcite et la dolomite, avec des échantillons connus grâce à des analyses chimiques (avant et après décalcification pour évaluer exactement CaO et MgO correspondant aux carbonates).

II-3-8-2-1. - Choix de la méthode :

L'intensité d'une raie d'une phase cristalline est proportionnelle à la concentration de cette phase. Lorsque l'échantillon et le minéral à doser ont le même coefficient d'absorption massique, il suffit d'enregistrer au diffractomètre une raie de la phase à doser et une raie d'une substance étalon (pour tenir compte des fluctuations de l'appareillage) ; c'est la méthode de l'étalon externe dont l'utilisation est évidemment restreinte. Elle est quand même employée à la Société Française de Céramique pour doser le quartz (Legrand et Nicolas, 1958 ; Bertrand et Loisel, 1961).

Comme les échantillons présentent un coefficient d'absorption massique variable, surtout avec la teneur en fer, cela implique l'établissement d'une série de courbes étalon correspondant à diverses matrices et à diverses teneurs en fer.

En contrepartie cette technique évite les inconvénients d'ajout d'étalon interne dans les échantillons.

Nous avons quand même préféré adopter la méthode de l'étalon interne pour doser le quartz, la calcite et la dolomite, car en une seule opération il est possible d'obtenir ces trois dosages et l'on évite la sujétion d'une analyse chimique préalable.

II-3-8-2-2. - Principe de la méthode de l'étalon interne :

Pour doser dans une marne la calcite, par exemple, on construit une courbe d'étalonnage avec des mélanges synthétiques contenant 10, 30, 40 % ... de calcaire. A chaque mélange pesant "P" grammes on ajoute "p" milligrammes de fluorine. On enregistre deux raies proches, la raie 3,035 Å de la calcite et la raie 3,153 Å de la fluorine. Si on porte en abscisse les % de calcite et en ordonnée le rapport correspondant des intensités des raies, on obtient une droite passant par l'origine des axes. En effet la concentration est donnée par la formule bien connue (Klug et Alexander, 1954).

$$C = K \frac{I\,C}{I\,F}$$

I C : intensité de la raie de la calcite
I F : intensité de la raie de la fluorine

Le grand avantage de la méthode de l'étalon interne vient du fait qu'elle est indépendante du coefficient d'absorption massique ; elle est donc valable pour toutes les matrices.

La droite d'étalonnage étant construite une fois pour toutes il suffit d'ajouter à "P" grammes d'échantillon à analyser les "p" mgr de la même fluorine et d'enregistrer les deux raies ci-dessus ; on a immédiatement la teneur en calcite.

L'inconvénient de la méthode réside dans la difficulté d'obtenir une homogénéisation du mélange après ajout de l'étalon et ce sont justement ces difficultés qui ont fait préférer, à la Société Française de Céramique, la technique de l'étalon externe, pour doser le quartz.

II-3-8-2-3. - Etalon interne :

C'est le fluorure de calcium qui a été choisi pour les trois dosages. Il est utilisé à la Société Française de Céramique (Bertrand et Loisel, 1961) pour doser la calcite. Mais il convient également pour la dolomite et le quartz.

En effet ce minéral doit présenter les caractéristiques suivantes :

- être bien cristallisé, avec des cristallites comprises entre 1 et 10 µ.
- avoir une masse volumique pas trop éloignée de celle des substances à doser (pour obtenir un mélange homogène).
- présenter une raie suffisamment intense et proche d'une raie (suffisamment intense également) de la substance à doser, ses deux raies ne devant interférer avec aucune autre raie.
- les raies de référence ne doivent pas être sujettes à des phénomènes d'orientation préférentielle.

Les pics choisis sont les suivants : dans l'ordre des 2θ croissants (rayonnement du cobalt).

	quartz	(10.1)	d = 3,345 Å	2θ = 31°,03	
(étalon)	fluorine	(111)	d = 3,153 Å	2θ = 32°,96	zone 1
	calcite	(10.4)	d = 3,035 Å	2θ = 34°,28	
	dolomite	(10.4)	d = 2,886 Å	2θ = 36°,10	
(étalon)	fluorine	(220)	d = 1,931 Å	2θ = 55°,18	zone 2
	quartz	(11.2)	d = 1,817 Å	2θ = 58°,98	

Remarque 1 : Le plan de base de l'illite interfère avec la raie principale du quartz (10.1), et si la teneur relative en illite est notable, on obtient lors du dosage du quartz des valeurs trop fortes. Dans ce cas il faut utiliser les pics de la zone 2 qui donneront une valeur correcte pour le quartz.

Donc, en l'absence de minéraux micacés l'examen de la zone 1 suffit pour obtenir directement les trois dosages dans le cas contraire il faut également considérer la zone 2 où l'on doit obtenir pour le quartz une valeur égale ou inférieure à celle qui est déterminée dans la zone 1.

II-3-8-2-4. - Technique opératoire :

II-3-8-2-4-1. - *Homogénéisation :*

Les mélanges synthétiques sont constitués de trois poudres : la matrice, le minéral à doser et la fluorine.

Pour obtenir une bonne homogénéisation nous avons perfectionné la méthode utilisée à la S.F.C., en utilisant toujours les secousses du broyeur Dangoumau, mais en équipant sa tête d'un support tournant par saccades de 180° autour d'un axe horizontal. L'ensemble pouvant contenir huit tubes de 50 ml est agité, pendant trois minutes, mais toutes les cinq secondes, par commande à l'aide d'un flexible, le support bascule brusquement de 180°, le bas des tubes devenant le haut et inversement. On évite ainsi des ségrégations.

En outre, pour empêcher l'apparition d'électricité statique faisant adhérer des grains aux parois des tubes en matière isolante (verre ou matière plastique), nous avons utilisé des tubes métalliques (emballage de médicaments).

Ces tubes de dimensions approximatives Ø = 30 mm H = 80 mm peuvent contenir 50 ml de poudre. Avec une quantité de 2.200 mgr le coefficient de remplissage est inférieur à 7 % et les grains de poudre parcourent une trajectoire assez longue.

Par ailleurs les poudres sont soigneusement séchées à l'étuve et légèrement broyées dans un mortier de porcelaine pour désagréger les agrégats éventuels.

II-3-8-2-4-2. - *Minéraux utilisés :*

1 - Matrice : il s'agit de kaolinite de St Aigulin (Charente) qui nous a été fournie par la S.F.C. ; nous l'avons débarassée de son quartz par sédimentation. Remarquons que nous aurions pu prendre n'importe quelle argile après avoir enlevé le quartz et les carbonates.

2 - Fluorine : il s'agit du produit Prolabo-référence 22344.

3 - Quartz : c'est du sable des Sablières de l'Oise tamisé à 40 µet fourni également par la S.F.C. Pour nos enregistrements la largeur, à mi-hauteur, de la raie $(_{10}\cdot_1)$ est égale à 2,25 mm, celle de la raie $(_{11}\cdot_2)$ à 3,00 mm.

4 - Calcite : c'est du sable de carrière de la région marseillaise que nous avons broyé avec un mixer à couteaux et tamisé à 40 µ. La largeur à mi-hauteur de la raie $(_{10}\cdot_4)$ est égale à 2,50 mm.

5 - Dolomite : elle provient de Pernes (Vaucluse) et nous a été fournie par M. Triat (Laboratoire de Sédimentologie continentale Faculté des Sciences de St Jérôme, Marseille). Elle a été débarassée de sa calcite par un traitement à HCl/N/10, puis tamisée à 40 µ.

La largeur à mi-hauteur de la raie $(_{10.4})$ est égale à 3,25 mm.

II-3-8-2-4-3. - *Mélanges synthétiques :*

Dans les marnes et calcaires examinés, les teneurs en dolomite sont toujours faibles, celles en quartz souvent faibles mais parfois fortes, celles en calcite fortes. Nous avons donc préparé les mélanges suivants (en pourcentage pondéraux) :

1°- Quartz : 2 %, 5 %, 10 %, 15 % - courbe des faibles teneurs avec la raie $(_{10.1})$ du quartz et $(_{111})$ de la fluorine, valable si la teneur en minéraux micacés n'est pas trop forte.

- 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % - courbe des fortes teneurs avec la raie $(_{11.2})$ du quartz et $(_{220})$ de la fluorine, valable même en présence d'une forte proportion d'illite.

2° - Dolomite : 2 %, 5 %, 10 %, 15 %.

3° - Calcite : 10 %, 20 %, 30 %, 40 %.

A chaque mélange pesant 2 gr nous avons ajouté 200mgr de fluorine. Ce pourcentage résulte d'un compromis car nous voulions obtenir les trois dosages avec un seul ajout d'étalon interne. Il fallait, en outre, dans un but de précision, que les rapports des hauteurs des pics ne soient ni trop faibles ni trop forts (dans nos conditions les chiffres varient entre 0,2 et 5).

II-3-8-2-4-4. - *Diffractométrie :*

Pour chaque mélange nous avons fait cinq prélèvements et les enregistrements ont été effectués dans des conditions classiques.

Le balayage du goniomètre a toujours eu lieu dans le même sens, c'est-à-dire des petits angles vers les grands.

Cette méthode est peut être moins précise que celle qui consiste à caler le compteur sur une raie et à compter les impulsions après un temps prédéterminé ; mais elle présente l'avantage de l'enregistrement, c'est-à-dire d'un document qui reste et que l'on peut consulter.

Par ailleurs, pour chaque échantillon nous avons fait trois enregistrements consécutifs afin d'éliminer toute fluctuation aléatoire de l'appareillage. Chaque échantillon était tassé modérément dans un porte-échantillon tournant dans son plan.

Nous avons finalement obtenu les quatre courbes reproduites dans les figures II-26, II-27, II-28 et II-29.

Auprès de chaque droite d'étalonnage nous avons placé un enregistrement.

Remarque 1 : il se peut que l'on constate un léger décalage angulaire par rapport à la valeur théorique de l'angle θ ; cela n'a aucune importance car il s'agit d'un simple décalage de l'affichage des angles (que l'on régle de temps en temps). D'ailleurs les mesures précises des distances réticulaires se font toujours par rapport à un étalon interne.

Sur chaque droite nous avons marqué des petits traits horizontaux correspondant à la dispersion des résultats.

Remarque 2 : les rapports d'intensité correspondent aux rapports des hauteurs des pics au-dessus du fond continu matérialisé par un trait d'axe, alors qu'en réalité ce qui compte ce sont les aires (hauteur du pic x largeur à mi-hauteur). Cela n'a aucune importance car cette largeur de raie a été notée pour chaque mélange synthétique. Quand on examine un échantillon naturel il suffit de mesurer cette largeur et d'en tenir compte. Par exemple, pour la calcite de l'étalonnage cette largeur est de 2,50 mm ; si la calcite naturelle a une largeur de 3 mm il suffit de multiplier le rapport mesuré $\frac{I\,C}{I\,F}$ par 3/2,50 pour obtenir la valeur correcte à utiliser.

II-3-8-2-4-5. - *Vérification de la méthode :*

La méthode est valable puisque nous avons pu tracer des courbes étalons représentées par des droites passant par l'origine, en accord avec la formule théorique.

Nous avons voulu tout de même une vérification expérimentale avec deux marnes analysées chimiquement : il s'agit de deux argiles à tuiles de Marseille - Saint André (réf. BGV-E et BGJ1-E), matériel très homogène et dont nous disposions en grande quantité.

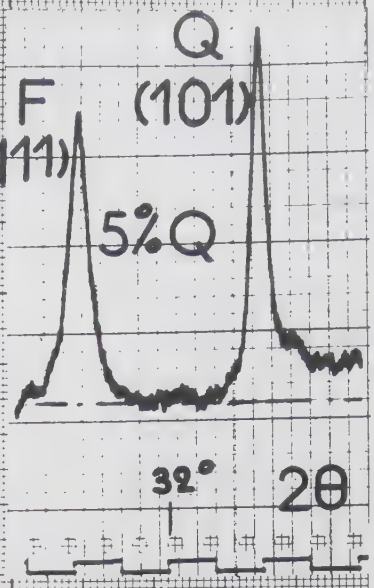
Au laboratoire nous avons déterminé le calcaire total avec le calcimètre DIETRICH-FRÜHLING, étalonné avec des mélanges synthétiques.

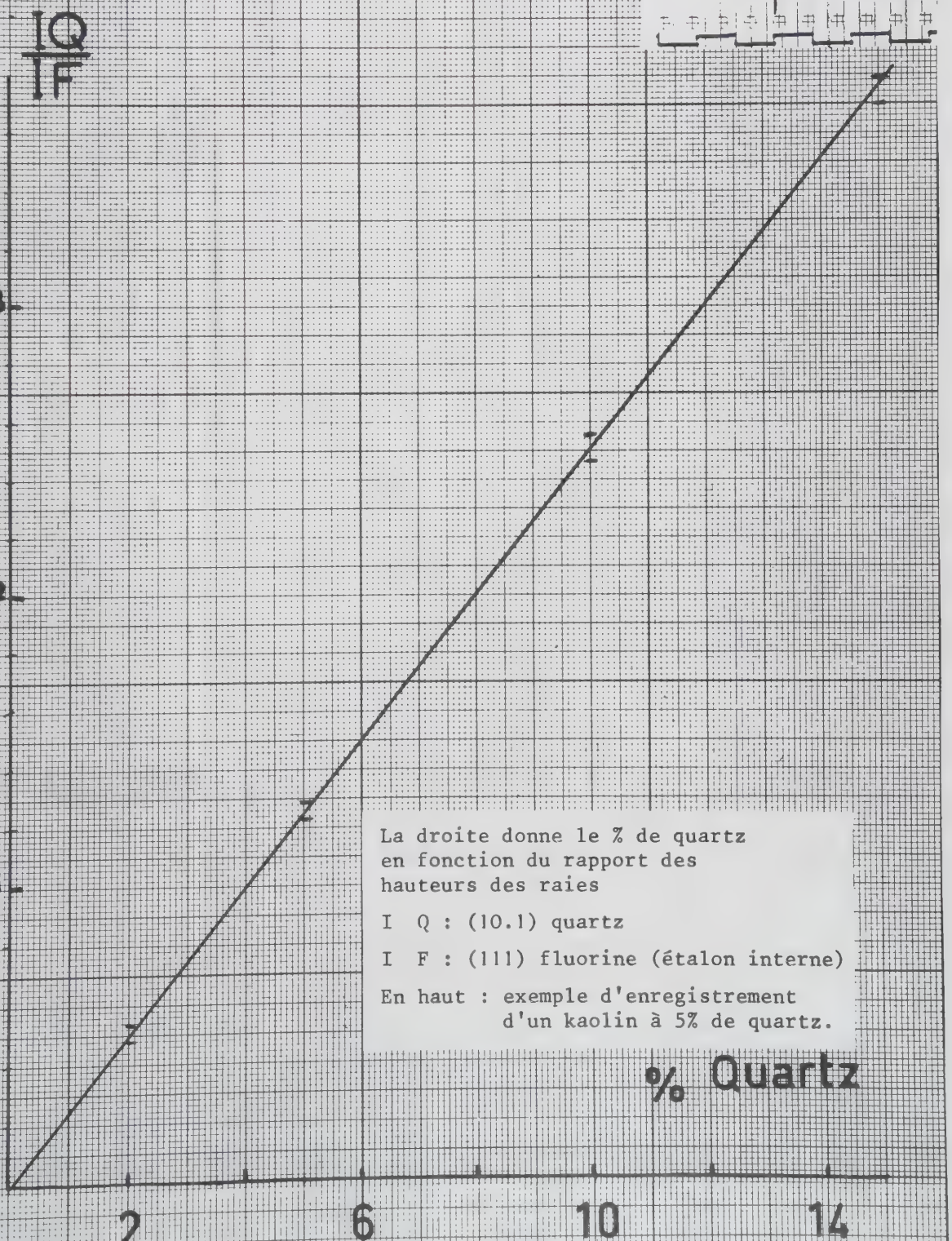
En outre une analyse chimique complète (voir tableau II-12) a été réalisée dans les services du Professeur Nicolas, au laboratoire

DOSAGE QUARTZ

(pour les faibles teneurs)

Fig II-26





La droite donne le % de quartz en fonction du rapport des hauteurs des raies

I Q : (10.1) quartz

I F : (111) fluorine (étalon interne)

En haut : exemple d'enregistrement d'un kaolin à 5% de quartz.

SON France

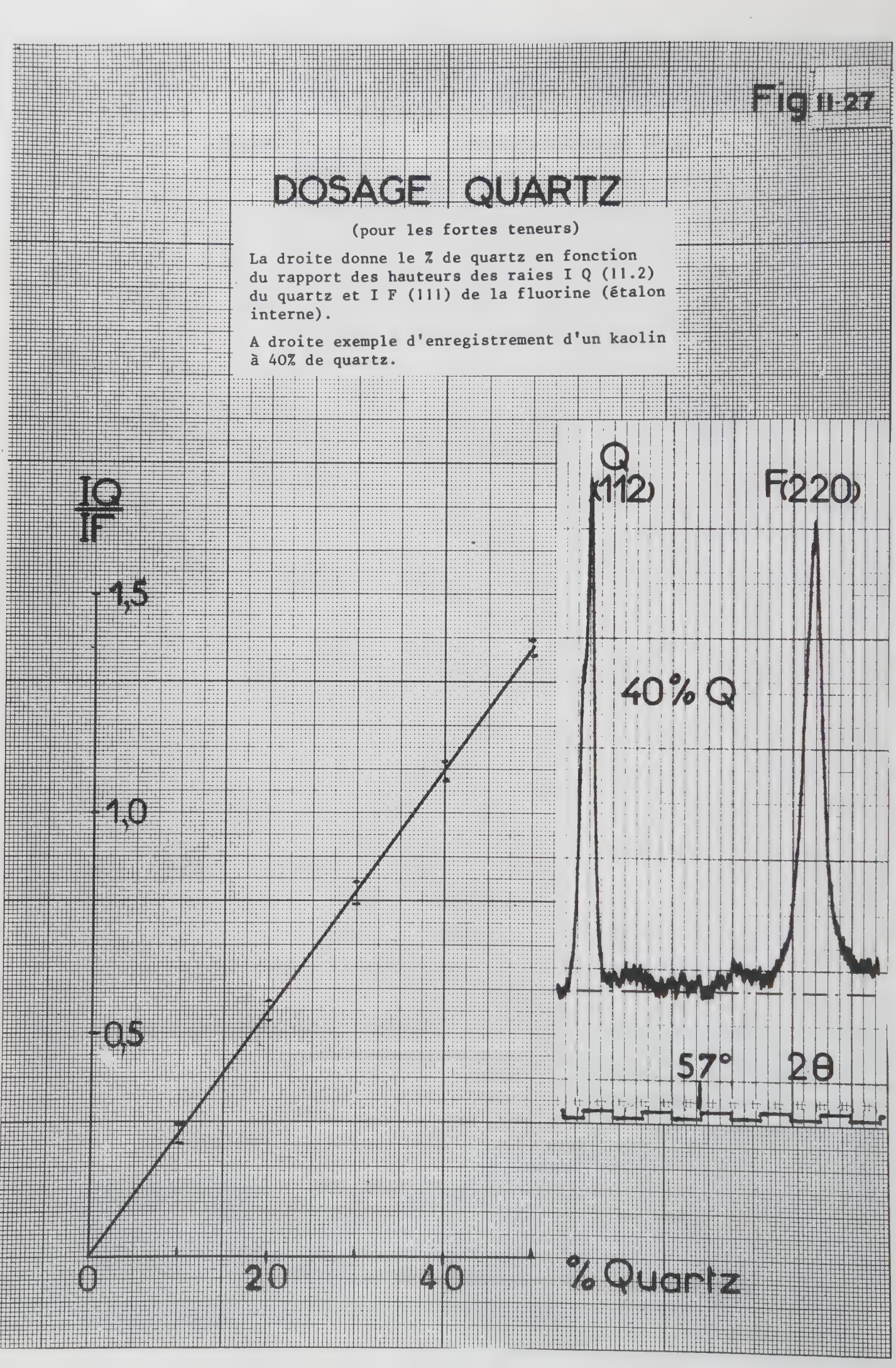
Fig II-27

DOSAGE QUARTZ

(pour les fortes teneurs)

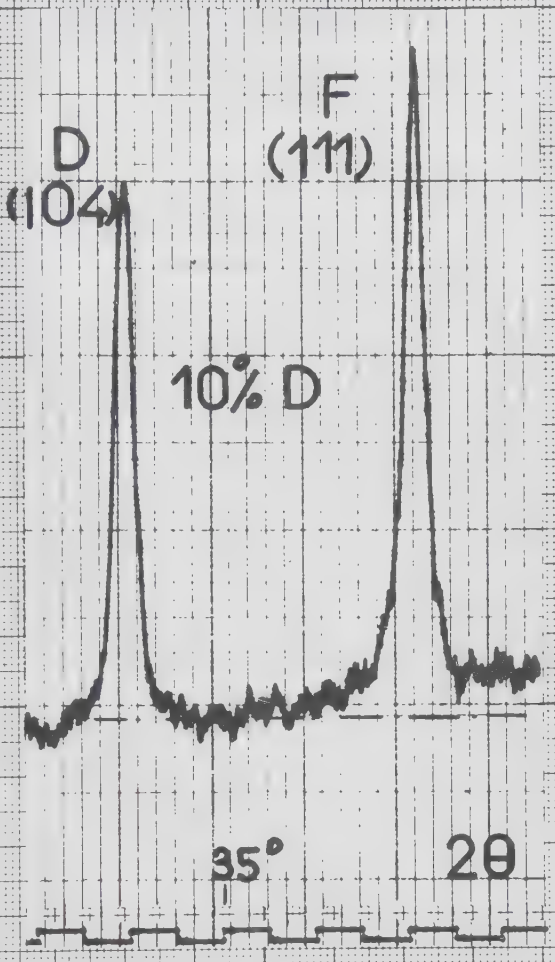
La droite donne le % de quartz en fonction du rapport des hauteurs des raies I Q (11.2) du quartz et I F (111) de la fluorine (étalon interne).

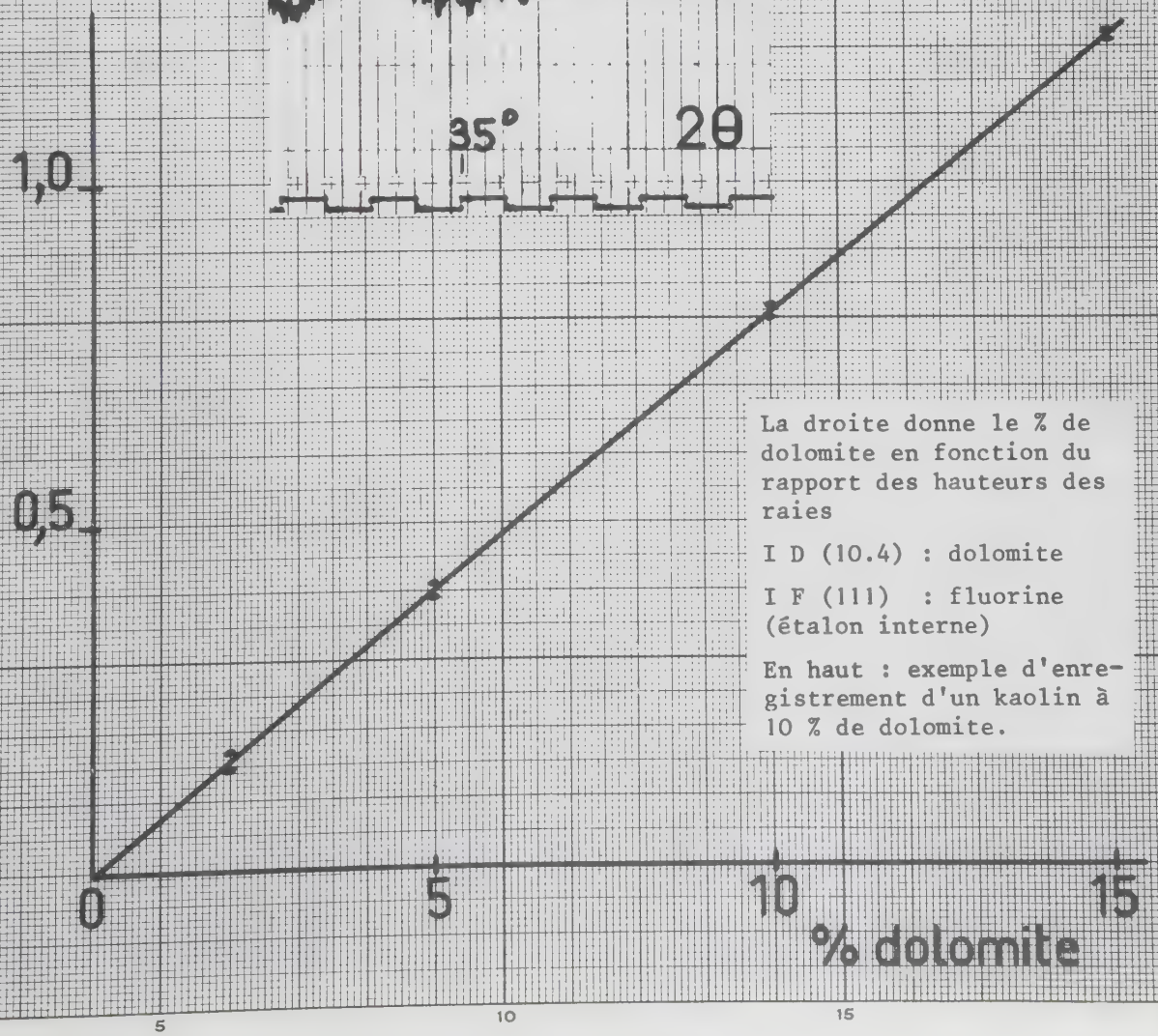
A droite exemple d'enregistrement d'un kaolin à 40% de quartz.



DOSAGE DOLOMITE

Fig II-28





La droite donne le % de dolomite en fonction du rapport des hauteurs des raies

I D (10.4) : dolomite

I F (111) : fluorine (étalon interne)

En haut : exemple d'enregistrement d'un kaolin à 10 % de dolomite.

DOSAGE CALCITE

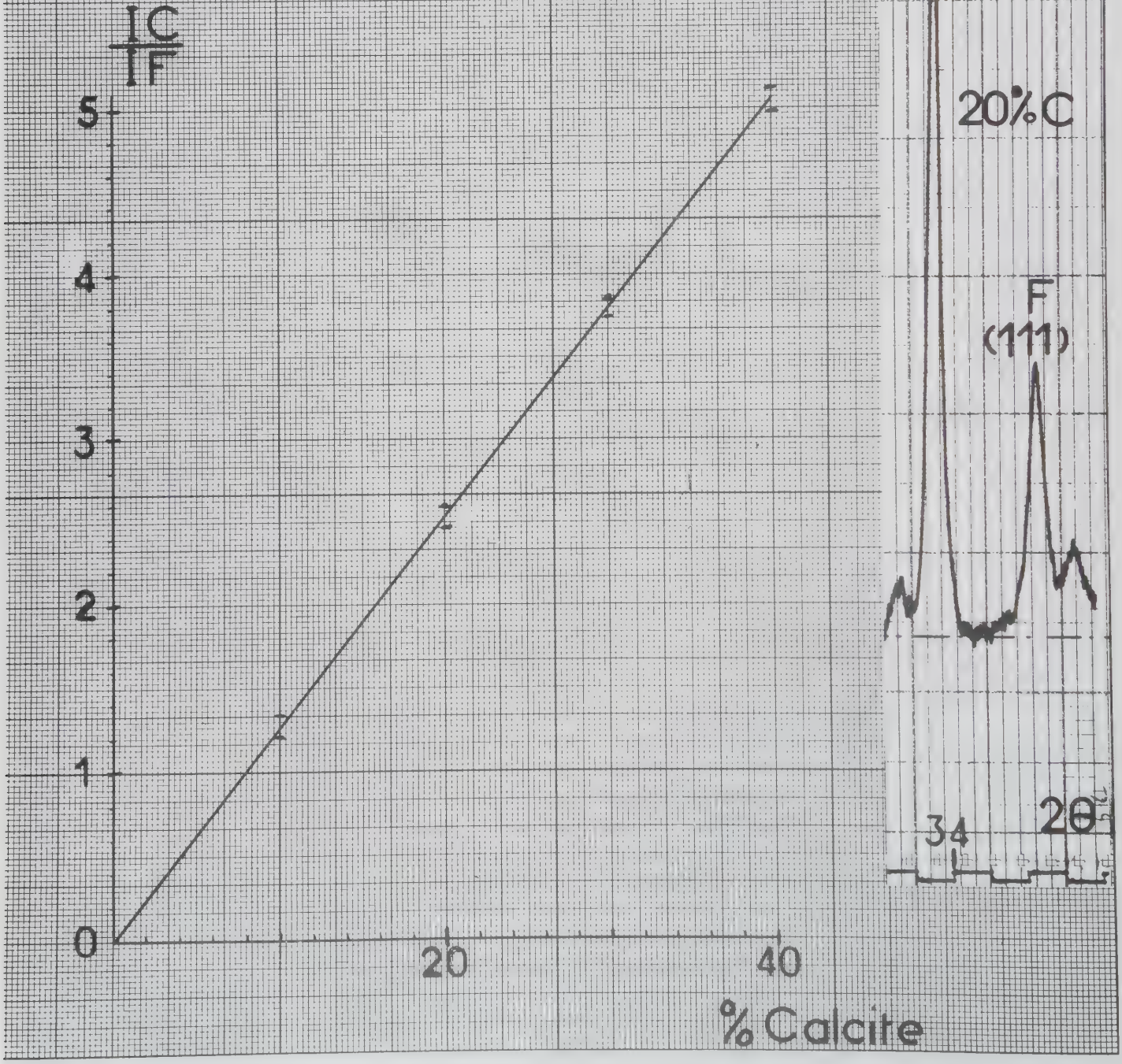
Fig II-29

La droite donne le % de calcite en fonction du rapport des hauteurs des raies

I C (10.4) de la calcite et

I F (111) de la fluorine (étalon interne)

A droite : exemple d'enregistrement d'un kaolin à 20 % de calcite.



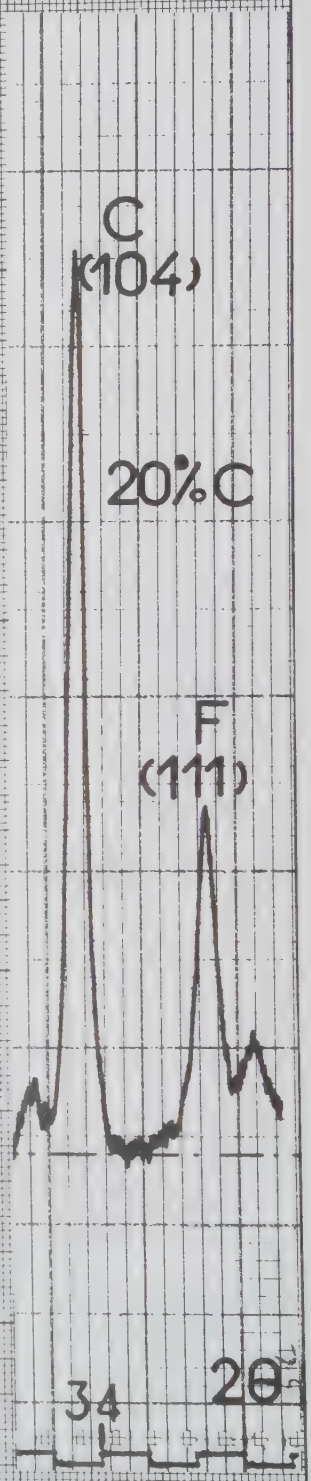


TABLEAU II-12

ANALYSE CHIMIQUE

(vérification du dosage par Rayons X)

Echantillons	B G V. E		B G Jl. E	
	brut	HCl/N	brut	HCl/N
P.F.	17,08	5,94	22,14	6,49
SiO_2	38,37	53,48	30,66	52,85
Al_2O_3	17,78	24,23	13,49	22,12
Fe_2O_3	6,16	5,98	4,93	8,53
TiO_2	0,88	1,18	0,68	0,88
CaO	12,50	0,42	20,77	0,98
MgO	3,04	2,63	3,40	2,93
Na_2O	0,47	0,45	0,38	0,32
K_2O	3,42	4,94	2,48	4,18
TOTAL	99,70	99,24	99,20	99,22

Analyses du laboratoire de Géologie appliquée (Professeur NICOLAS)

de Géologie appliquée de Paris, sur les échantillons avant et après attaque avec HCl/N à froid. En effet une partie de CaO et surtout MgO ne correspond pas au calcaire mais est liée aux argiles. Après essais nous avons constaté que HCl/N10 dissout bien la calcite mais pas la dolomite et que HCl/N dissout les deux carbonates.

II-3-8-4-5-1. - Evaluation chimique :

Pour calculer la teneur en calcite ou en dolomite, il faut partir des pourcentages de CaO et MgO insolubles obtenus par différence entre l'élément total et l'élément soluble ; ce dernier est donné dans la colonne correspondante à HCl/N. Mais les chiffres sont trop forts car ils correspondent à l'échantillon décalcifié ; il faut donc les réduire en prenant pour base soit la silice, soit l'alumine qui sont insolubles.

Calculons d'abord les coefficients de réduction :

1° : B G V. E :

Silice initiale = 38,37 % ; coef. réduction = $\frac{38,37}{53,48}$ = 0,718

Silice finale = 53,48 %

Alumine initiale = 17,78 %; coef. réduction = $\frac{17,78}{24,23}$ = 0,730

Alumine finale = 24,23 %

coefficient moyen : 0,724

d'où CaO insoluble = 0,42 x 0,724 = 0,30 %

MgO insoluble = 2,63 x 0,724 = 1,90 %

et CaO soluble = 12,50 - 0,30 = 12,20 %

MgO soluble = 3,04 - 1,90 = 1,14 %

2° : B G J1. E :

Silice initiale = 30,66 % ; coef.réduction = $\frac{30,66}{52,85}$ = 0,58

Silice finale = 52,85 %

Alumine initiale = 13,49 %; coef.réduction = $\frac{13,49}{22,12}$ = 0,61

Alumine finale = 22,12 %

coefficient moyen : 0,595

D'où CaO insoluble = 0,98 x 0,595 = 0,58 %

MgO insoluble = 2,93 x 0,595 = 1,74 %

et CaO soluble = 20,77 - 0,58 = 20,19 %

MgO soluble = 3,40 - 1,74 = 1,66 %

d'où

% dolomite = % MgO x $\frac{184}{40}$ = 4,6 % MgO

% CaO de la dolomite = % MgO x $\frac{56}{40}$ = 1,4 % MgO

% calcite = $\frac{100}{56}$ x % CaO calcite = 1,79 (% CaO - 1,4%MgO)

Donc pour B G V. E :

teneur en dolomite : 4,6 x 1,14 = 5,2 %

teneur en calcite : 1,79 (12,20 - 1,4 x 1,14) = 19 %

pour B G J1. E :

teneur en dolomite : 4,6 x 1,66 = 7,6 %

teneur en calcite : 1,79 (20,19 - 1,4 x 1,66) = 32 %

La calcimétrie qui est moins précise donne une teneur globale un peu différente :

Echantillon	analyse chimique			Calcimétrie
B G V. E	% calcite 19,0	% dolomite 5,2	% calcaire 24,2	% calcaire 26,5
B G J1. E	32,0	7,6	39,6	36,6

II-3-8-2-4-5-2. - Dosage aux rayons X :

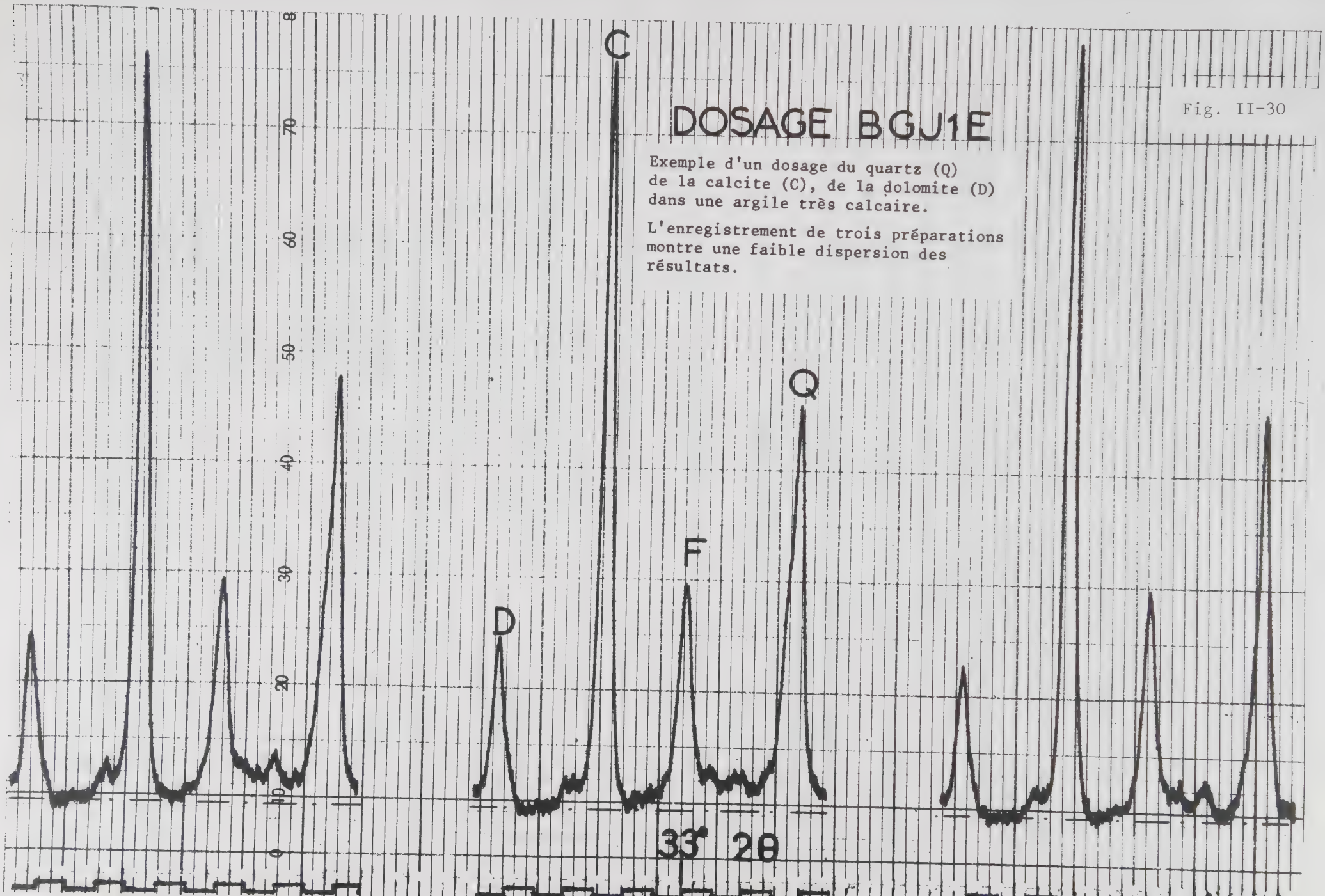
Les figures II-30 et II-31 correspondent au dosage des deux argiles ci-dessus, c'est-à-dire à trois prélèvements sur chaque argile additionnée de fluorine.

On constate évidemment une certaine dispersion des résultats, comme le montre le tableau de dépouillement, mais cela est normal pour toute analyse. En effet, si l'on consulte le rapport collectif (Nicolas, Maurel, Mering, Gérard-Hirne, 1964) du groupe français des argiles, concernant une comparaison d'analyses d'argiles par différents laboratoires, on constate pour l'analyse chimique une certaine dispersion des résultats.

Appelons E l'écart relatif c'est-à-dire le quotient de la moitié de l'écart maximum par la valeur moyenne.

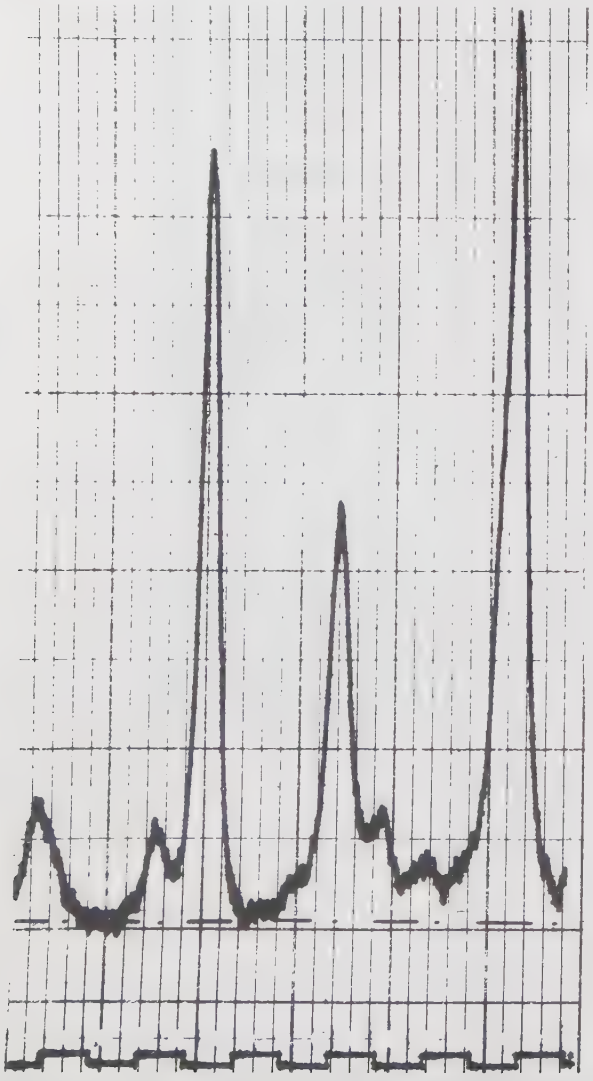
Nous obtenons pour nos dosages l'écart relatif suivant :

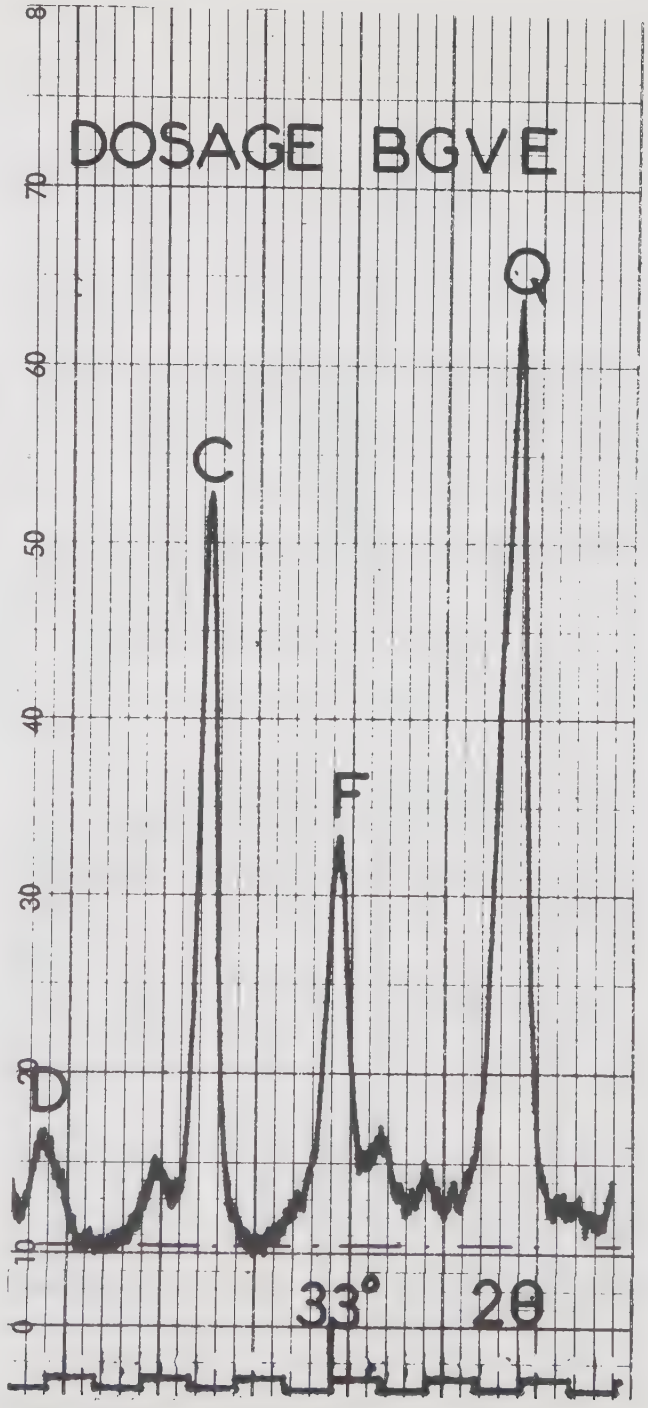
Fig. II-30


DOSAGE BGJ1E
Exemple d'un dosage du quartz (Q) de la calcite (C), de la dolomite (D) dans une argile très calcaire.
L'enregistrement de trois préparations montre une faible dispersion des résultats.
C
Q
F
D
33° 2θ
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Exemple d'un dosage du quartz (Q) de la calcite (C), de la dolomite (D) dans une argile de Marseille.

L'enregistrement de trois préparations montre une faible dispersion des résultats.





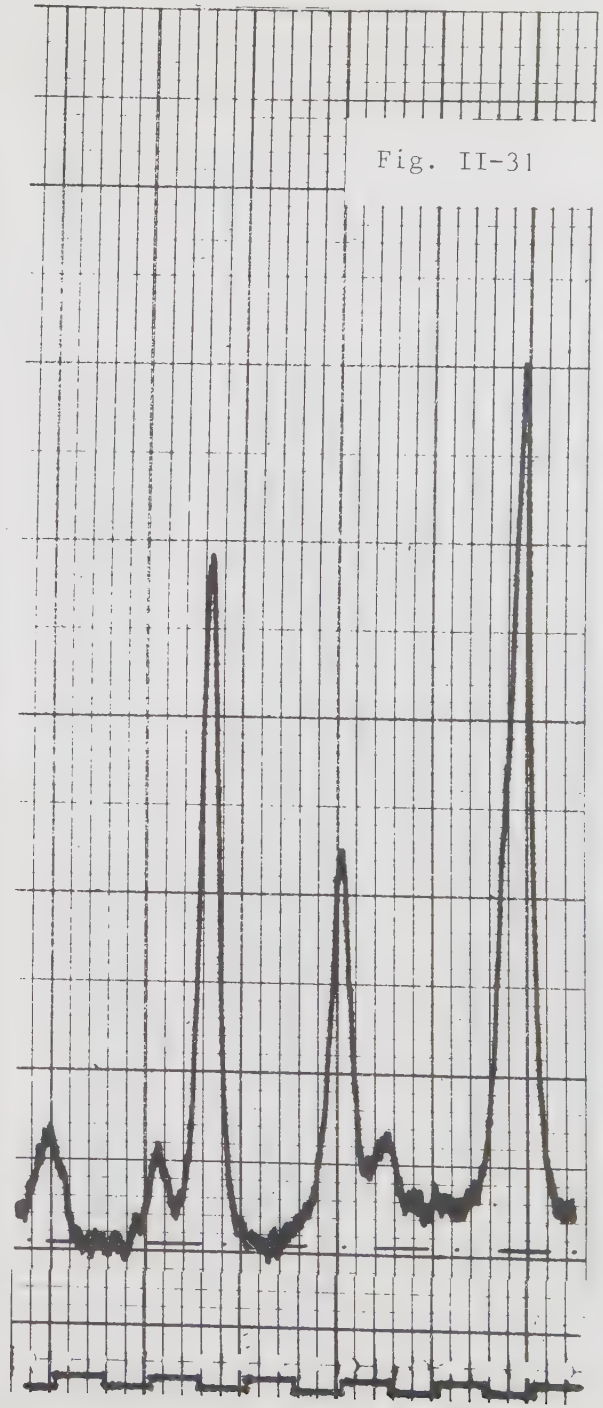


Fig. II-31

Echantillon	quartz	calcite	dolomite
B G V. E	2,8 %	3 %	1,6 %
B G J1. E	3,4 %	1,7 %	5,2 %

Pour l'analyse chimique du CaO, dans le rapport ci-dessus, l'écart relatif varie entre 4 et 7 %.

Nos résultats sont donc valables.

DOSAGE DE DEUX ARGILES

Echantillon		% quartz	% calcite	% dolomite	% calcaire
B G V. E	Rayons X	1 9,25 2 9,0 3 8,75	16,7 15,8 16,8	4,65 4,8 4,8	21,35 20,6 21,6
	moyenne	9,0	16,43	4,75	21,18
	Chimie		19,0	5,2	24,2
	Calcimétrie				26,5
B G J1. E	Raynons X	1 7,1 2 7,1 3 7,6	29,7 28,7 29,0	7,1 7,9 7,9	36,8 36,6 36,9
	moyenne	7,3	19,1	7,6	36,7
	Chimie		32,0	7,6	39,6
	Calcimétrie				36,6

Remarque 1 : Logiquement l'écart relatif devrait diminuer quand la teneur augmente ; ce n'est pas le cas dans nos dosages, sans doute du fait des incertitudes aléatoires de l'homogénéisation.

Remarque 2 : Le dosage par rayons X de la calcite des argiles de Saint André donne systématiquement une valeur légèrement inférieure aux résultats de l'analyse chimique, alors qu'avec des mélanges synthétiques les résultats concordent exactement (à ± 5 % près)

Deux explications sont possibles :

1) l'attaque chlorhydrique ne dissout pas seulement les carbonates mais peut également enlever du calcium lié aux argiles.

2) il existe dans les argiles du carbonate de calcium amorphe ou très mal cristallisé (aux rayons X on ne décèle pas d'aragonite).

II-3-8-2-5. - Avantage et inconvénient de la méthode de l'étalon interne.

Comme nous venons de le voir cette méthode est très commode car, avec un ajout unique, nous pouvons, en une seule opération doser le quartz, la calcite et la dolomite.

Elle est un peu moins précise mais beaucoup plus rapide que la méthode d'addition employée notamment par Bardossy (1965) et qui consiste à ajouter non une substance étrangère mais le minéral lui-même à doser.

Elle exige évidemment beaucoup de soin pour l'homogénéisation des échantillons.

---0---

- TROISIEME PARTIE -

ETUDE STRATIGRAPHIQUE ET MINÉRALOGIQUE DE DIVERS GISEMENTS BAUXITIQUES DU VAR ET DES BOUCHES DU RHONE

III-1. - INTRODUCTION.

Ce chapitre est consacré à l'application des méthodes d'étude en laboratoire, décrites précédemment, à quelques formations bauxitiques du Var et des Bouches du Rhône ; mais l'examen complet n'a porté que sur deux gisements du Var, la mine de bauxite de Peygros d'une part, et la pseudobauxite des sondages de Villecroze d'autre part. En effet, l'étude approfondie de toutes les bauxites provençales demanderait trop de temps, au moins un demi siècle, pour une équipe entraînée !

Les autres gisements ont donc été étudiés plus sommairement, c'est-à-dire que, pour une localité donnée, il a été prélevé un nombre relativement réduit d'échantillons, d'une part, et que, d'autre part, l'examen minéralogique complet n'a pas porté sur l'ensemble des échantillons, certains n'étant l'objet que d'un classique examen d'identification aux rayons X.

Remarque : nous avons également procédé à quelques examens concernant les sables ocreux de la Bédoule (près de Cassis) et de Roussillon (près d'Apt) car ces formations présentent une certaine parenté minéralogique avec les bauxites.

Dans le présent chapitre nous traiterons successivement des sujets suivants :

- technique opératoire utilisée en laboratoire.
- prélèvements sur le terrain.
- Etude stratigraphique et minéralogique de chaque gisement considéré individuellement.

III-2. - TECHNIQUE OPERATOIRE UTILISEE EN LABORATOIRE.

Ce paragraphe expose schématiquement le déroulement des opérations d'analyse.

L'examen par diffraction des rayons X a été conduit suivant l'ordre logique suivant :

1 - identification globale et classique des minéraux majeurs sur l'échantillon tel quel ;

2 - mise en évidence des minéraux mineurs ;

2-1. par traitement thermique :
minéraux courants décelés : mica, anatase, rutile.

2-2. par traitement sodique :
minéraux courants décelés : boehmite, goethite, hématite, anatase, rutile.

3 - Calcul de la composition minéralogique pondérale :

3-1. dosage du quartz, de la calcite et de la dolomite, directement, par rayons X.

3-2. dosage de la boehmite, de la kaolinite, et de l'hématie (constituants essentiels des bauxites) par analyse chimique élémentaire.

4 - Détermination cristallographique de certains minéraux.

4-1. cristallinité de la boehmite, de la kaolinite et de l'illite.

4-2. Evaluation de l'alumine substituée dans l'hématite et la goethite.

4-3. Identification cristallographique du manganèse.

En outre, pour certaines vérifications, des échantillons ont été soumis à des analyses thermiques différentielles, à des analyses chimiques classiques, à des analyses de traces, à des analyses de soufre, carbone, azote.

III-3. - PRELEVEMENTS SUR LE TERRAIN.

III-3-1. - Conditions de prélèvement.

Pour les gisements situés en plein air, les carrières en général, les prélèvements ont été effectués d'une manière classique En ce qui concerne la mine de Peygros, objet principal de cette étude, le milieu souterrain a compliqué l'échantillonnage. On peut citer les difficultés suivantes :

- Eclairage très faible, fourni par les photophores électriques du casque.

- Recouvrement fréquent des parois par un voile d'impureté dû aux résidus des explosions des mines et aux gaz d'échappement des engins à moteur diesel.

- Impossibilité d'échantillonner dans certaines zones car le découpage le plus serré (par les galeries dites "tertiaires") laisse inaccessibles des secteurs sur 50 m de longueur.

- Difficulté pour prélever dans la partie haute des galeries recouvertes d'un grillage tapissant le plafond et les parois dans leur tiers supérieur. Cette protection pour le personnel est nécessitée par l'utilisation du soutènement suspendu (boulons ancrés dans le toit), qui supprime la gêne des étais classiques mais n'empêche pas la chute de petits blocs.

III-3-2. - Echantillonnage.

La dimension des échantillons et l'écart entre les prélèvements sont extrêmement variables, l'un conditionnant l'autre, très souvent d'ailleurs. Par exemple, si de la bonne bauxite apparaît macroscopiquement homogène sur 2 m d'épaisseur, on peut se contenter de 2 prises de 500 gr.

Mais, fréquemment, les couches sont très hétérogènes et certains prélèvements sont écartés de 2 mm, avec des prises de l'ordre du mm^3 ; il est évident que, en pareils cas, une seule analyse est possible (identification globale des minéraux).

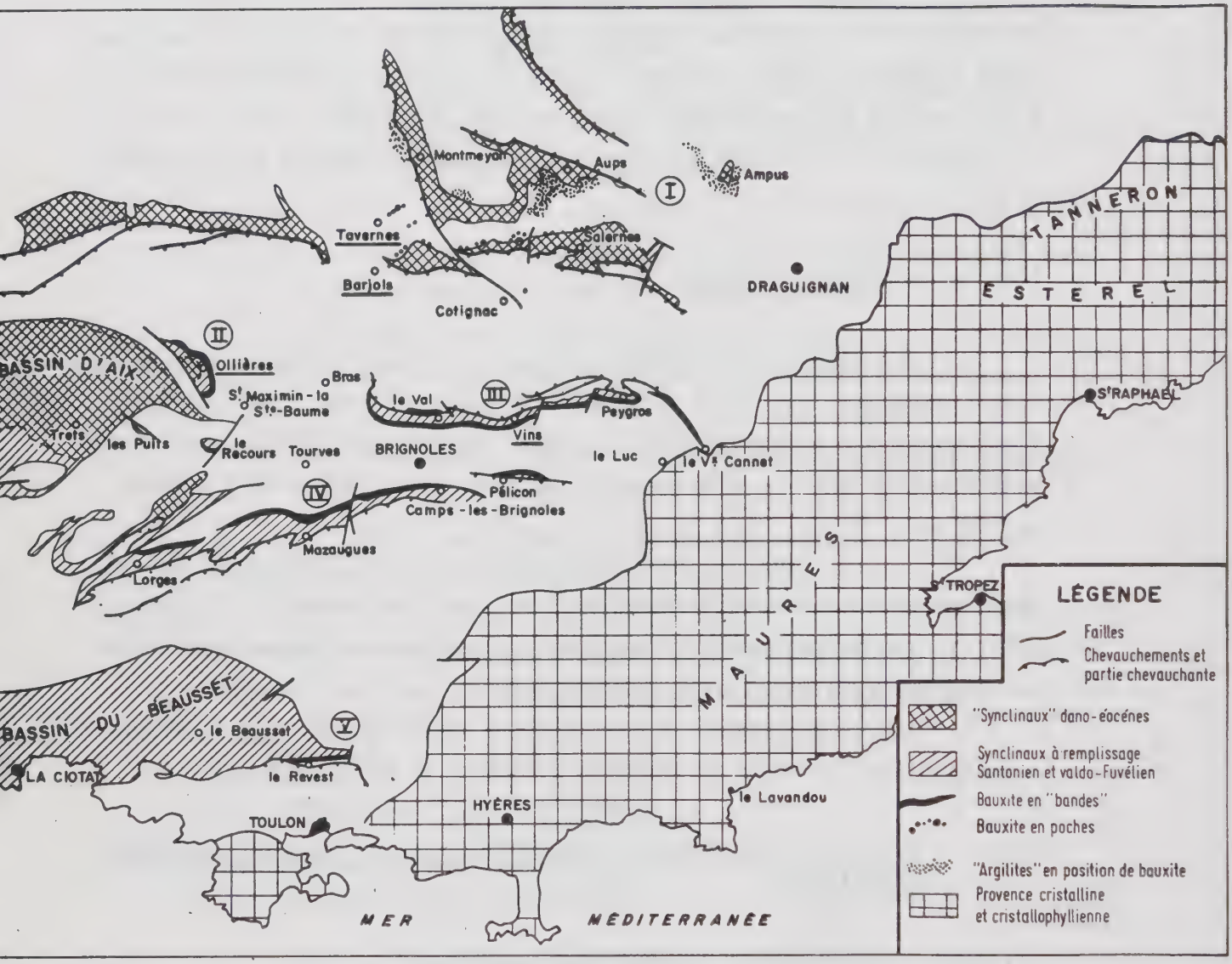
Ainsi le nombre de prélèvements va de 5 pour le gisement de Camparoux dans le Haut-Var (simple contrôle) à 490 pour Peygros.

III-4. - ETUDE STRATIGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DE QUELQUES GISEMENTS BAUXITIQUES.

III-4-1. - Localisation des bauxites examinées.

Les bauxites provençales sont groupées dans deux départements Bouches du Rhône et Var. Celles des Bouches du Rhône sont toutes incluses dans la zone géologique correspondant à la Basse Provence occidentale ; par contre celles du Var situées au N du parallèle de Brignoles font partie de la Provence à prédominance triasique, tandis que les bauxites varoises s'étendant au S de ce parallèle sont réparties dans la Basse Provence occidentale (voir fig.I-2).

Pour la commodité de l'exposé nous parlerons d'abord des bauxites du Var puis de celles des Bouches du Rhône.



LOCALISATION DES BAUXITES VAROISES

(d'après J. NICOLAS)

Fig. III-1

III-4-2. - Les Bauxites du Var.

La figure III-1 donne un schéma de la localisation des bauxites du Var, regroupées en cinq ensembles :

A - Provence à prédominance triasique :
  1) Petits gisements en poche du Haut-Var
  2) Gisements en lentilles de la bande Ollières-Pourcieux
  3) Gisements en lentilles de la bande Bras-Le Vieux-Cannet

B - Basse Provence occidentale :
  4) Gisements en lentilles de la bande Lorges-Pélicon
  5) Gisements en lentilles du Revest.

Remarque : Seuls les gisements des groupes 3 et 4 sont actuellement exploités et correspondent au bassin minier de Brignoles qui a produit, en 1972, les trois quarts de la bauxite française, soit 2.400.000 tonnes sur un total de 3.200.000 tonnes.

La Société Aluminium Pechiney (groupe PUK, Pechiney-Ugine-Kuhlmann) s'en assure la presque totalité pour alimenter ses usines de Gardanne et de la Barasse.

Le reste de l'extraction est assuré par trois sociétés :
- la SABAP : Société anonyme des bauxites et alumines de Provence.
- Alusuisse-France.
- Le C.E.V.B. : Comptoir d'Extraction et de vente des bauxites.

Nos prélèvements (voir figure III-2) ont été effectués dans les trois premiers ensembles, c'est-à-dire, dans la Provence à prédominance triasique :

- groupe I : Villecroze, St Barnabé, Camparoux.
- groupe II : Ollières, Pourcieux.
- groupe III : Le Val, Peygros.

III-4-2-1. - La mine de Peygros :

Elle fait partie du groupe III Bras-Le Vieux-Cannet, bien connu également sous le nom de "synclinal Val-Vins".

III-4-2-1-1. - Schéma géologique d'ensemble :

BAUXITES VAROISES

Localisation des prélèvements

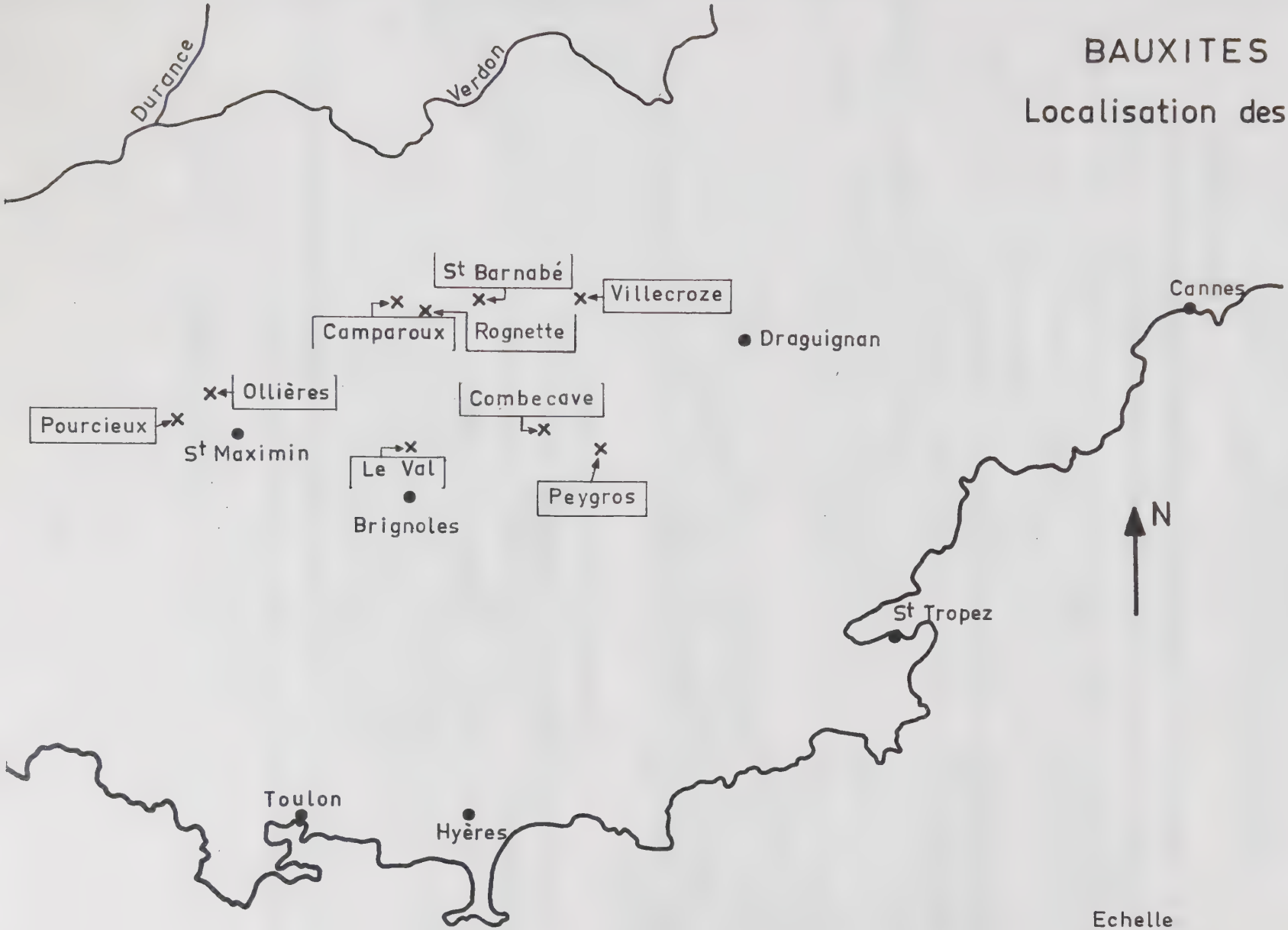


Fig. III-2

Légende : seules les localités dont le nom est entièrement encadré ont fait l'objet de prélèvements systématiques ; les six autres localisations correspondent à des prélèvements isolés (dans un but de contrôle).

Cette bande bauxitique fait partie d'une unité jurassique (voir figure III-3) limitée par trois structures triasiques, l'arc de Carcès, au N, l'arc de Barjols à l'W, la bande Flassans-Brignoles au S et par la dépression permienne à l'E.

L'arc de Barjols et la bande Flassans-Brignoles constituent, d'ailleurs, les frontières W et S de la Provence à prédominance triasique tandis que l'arc de Carcès sépare l'ensemble bauxitique méridional Bras-Le Vieux Cannet de la zone bauxitique septentrionale du Haut-Var.

La morphologie de la bande bauxitique Bras-Le Vieux Cannet est étroitement conditionnée par l'allure des arcs triasiques, en particulier celui de Carcès ; c'est ainsi que la structure générale W-E s'infléchit à Peygros pour prendre la direction NW-SE et buter, au Vieux Cannet, contre la dépression permienne.

La structure du synclinal Val-Vins est complexe, comme le montre la coupe S-N passant par le Val (voir figure III-4) ; elle se complique encore dans sa partie orientale.

L'ensemble peut se diviser en deux zones (voir figure III-5) :

1 - La zone Bras-Peygros (direction EW) :

Le dispositif comprend une aire synclinale très peu tectonisée chevauchée du N vers le S par une série fortement plissée. Mais à l'extrémité occidentale du synclinal, l'ensemble de la structure change de direction, s'orientant SE-NW, en sorte que l'aire synclinale n'est plus chevauchée au N, mais bien au NE.

a) La série méridionale repose, avec un faible pendage nord, sur la bande triasique Flassans-Brignoles. Elle contient de la bauxite qui s'intercale entre le Jurassique et le Crétacé supérieur.

Le mur est jurassique supérieur dolomitique JD dans la partie occidentale jusqu'à un point situé à mi-distance entre Vins et le lac de Carcès ; plus à l'E il est bathonien supérieur calcaire J2B. Le toit est crétacé marin (Coniacien - Santonien) à l'W de Vins, ailleurs il est continental (Valdo-Fuvélien).

Nota : Sur la coupe de la figure III-4, le toit est figuré avec le n°8 représentant le Valdo-Fuvélien car le niveau crétacé marin est si peu épais qu'il est impossible de le faire figurer sur le schéma.

b) La série septentrionale, constituée par du Jurassique, s'appuie au N sur l'arc triasique de Carcès et chevauche, de façon inégale le Crétacé supérieur au S. Ce chevauchement, pratiquement nul

CADRE GEOLOGIQUE DE L'ENSEMBLE BRAS - LE VIEUX CANNET

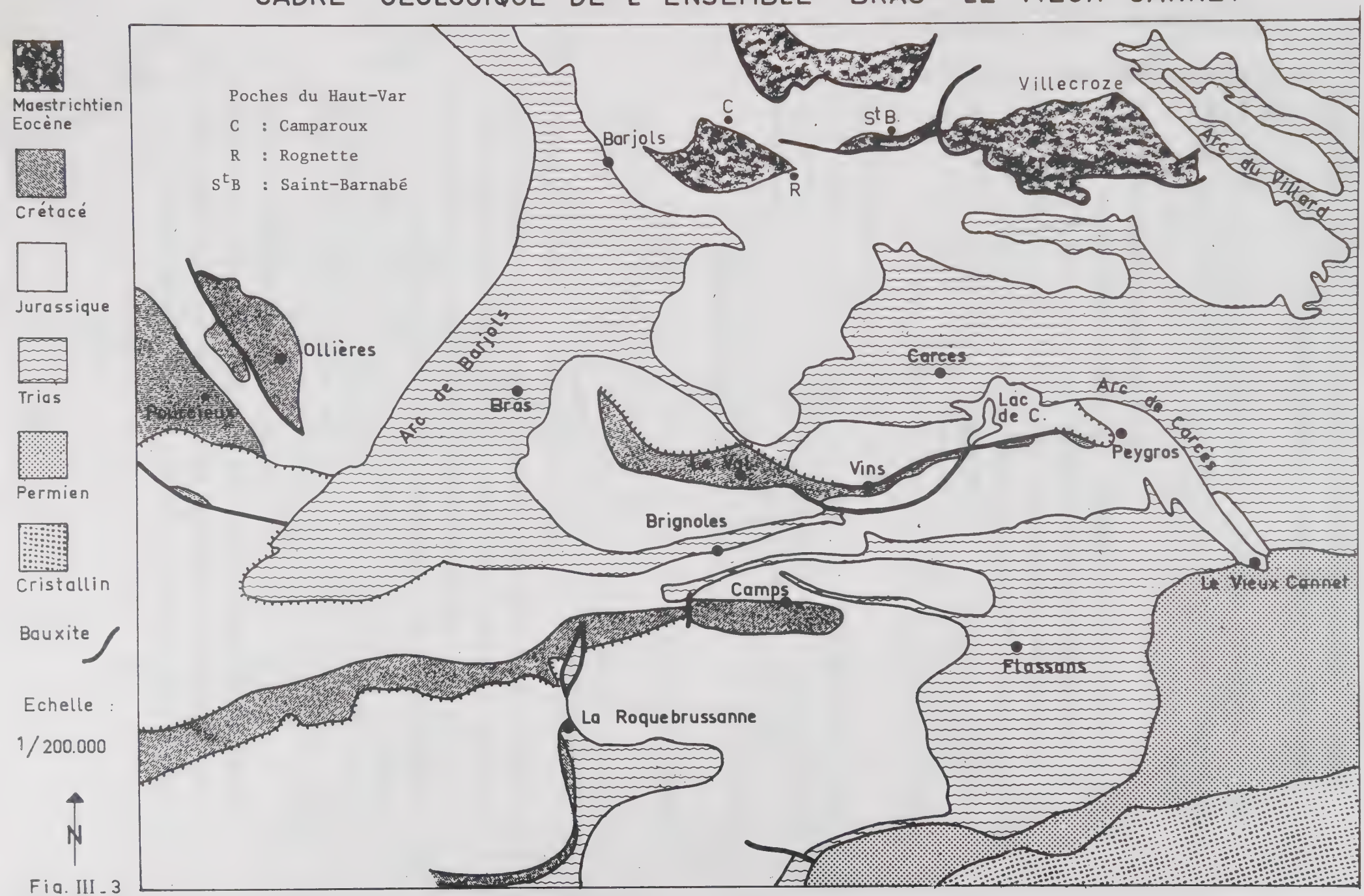
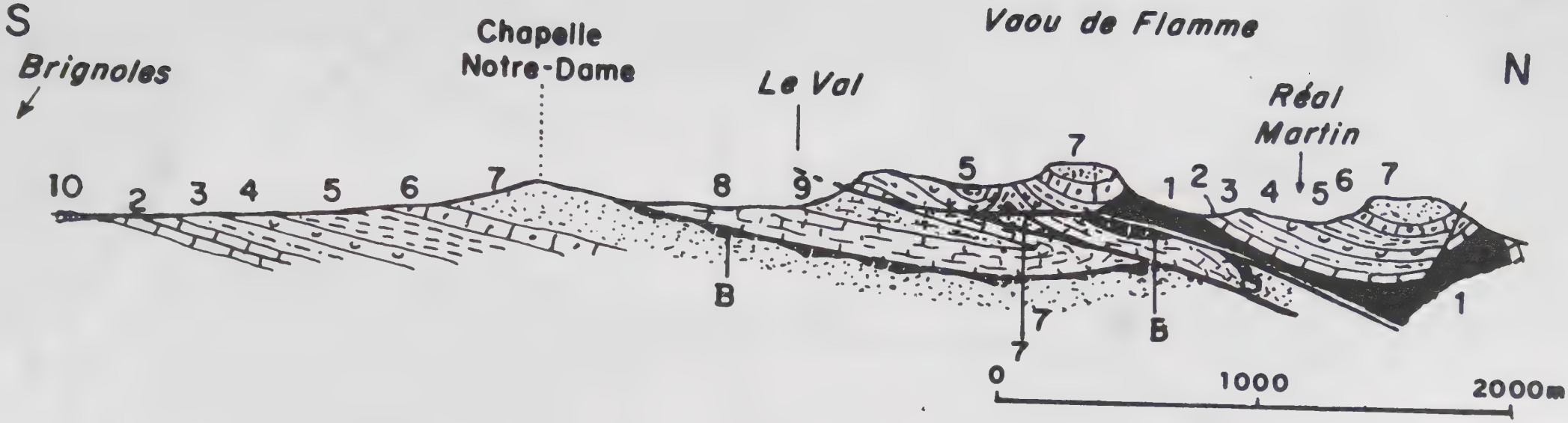


Fig. III-3



1 : Trias ; 2 : Rhétien ; 3 : Hettangien ; 4 : Lias calcaire ; 5 : Dogger calcaréo-marneux ;
6 : Bathonien supérieur calcaire ; 7 : Jurassique supérieur dolomitique ; 8 : Valdo-fuvélien ;
9 : Bégudien ; 10 : Alluvions et formations de pentes ; B : Bauxite.

SYNCLINAL VAL - VINS Coupe NS

Fig. III-4.

D'après Gouvernet, Guieu, Rousset

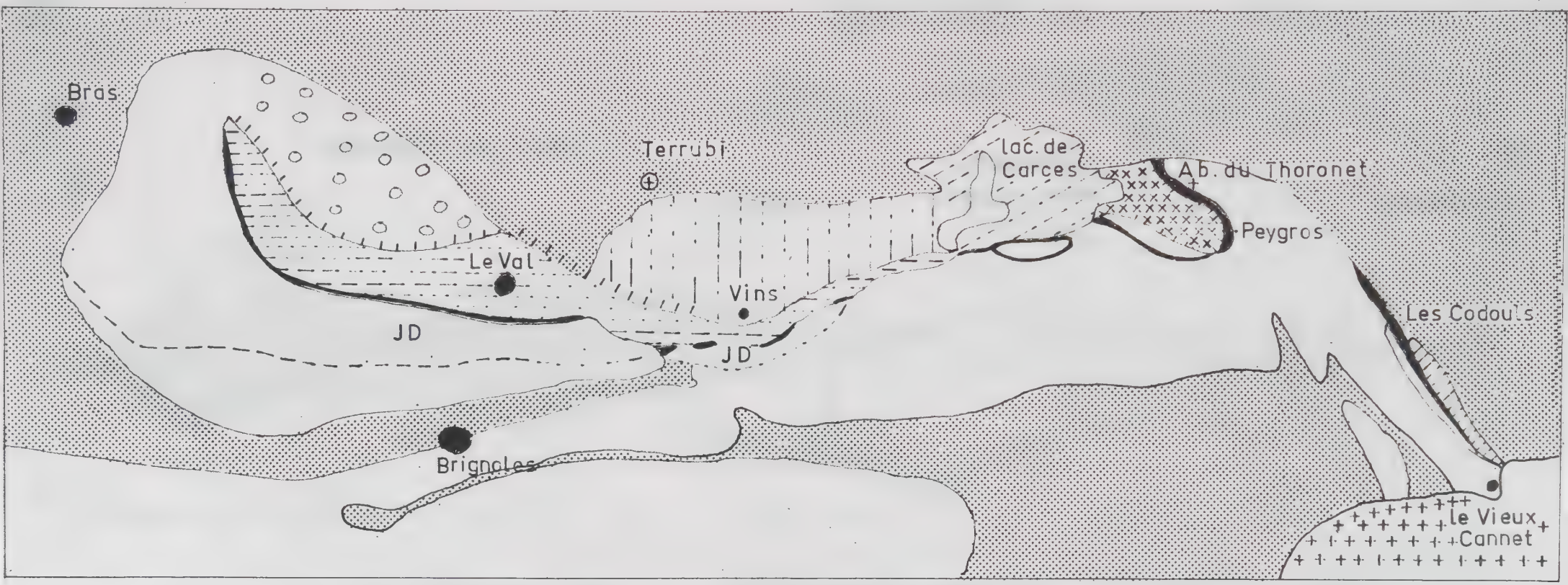


Schéma structural de l'ensemble Val - Vins

- Chevauchement du Val
- " de Vins
- " du lac de Carcès
- " de Peygros
- " des Codouls
- Aire synclinale
- Permien
- Trias
- Crétacé
- --- limite mur jurassique supérieur dolomitique JD
- bauxite

10 Km

Echelle

N

Fig. III.5

à l'W, s'amplifie à l'E, entraînant des écailles de bauxite, rabotant le Valdo-Fuvélien. C'est ainsi qu'à Peygros, le Rhétien-Hettangien recouvre directement la bauxite dont il constitue un faux toit.

L'ensemble des terrains chevauchants peut être divisé, au point de vue tectonique en quatre groupes, à savoir, d'W en E. Le chevauchement du Val, celui de Vins, celui du lac de Carcès et celui de Peygros.

2 - La zone de Peygros - Le Vieux Cannet (direction NW-SE) :

La structure devient très complexe ; le dispositif méridional (devenue ici sud-occidental) est beaucoup plus tectonisé, les couches de puissance réduite sont fortement redressées.

Le chevauchement de Peygros s'y prolonge mais il est relayé, plus au N, par un deuxième chevauchement, une structure liée à l'arc de Carcès. La structure de l'ensemble correspond au chevauchement, dit des Codouls.

Il en résulte que la bauxite git dans un synclinal pincé, écrasé au NE par le Keuper et le Rhétien chevauchants.

Le mur, Jurassique supérieur dolomitique ou bathonien supérieur calcaire, est très difficile à identifier à cause des phénomènes d'écaillage provoqués par la tectonique. De même le toit est pratiquement inobservable.

III-4-2-1-2. - Schéma géologique de l'exploitation de Peygros :

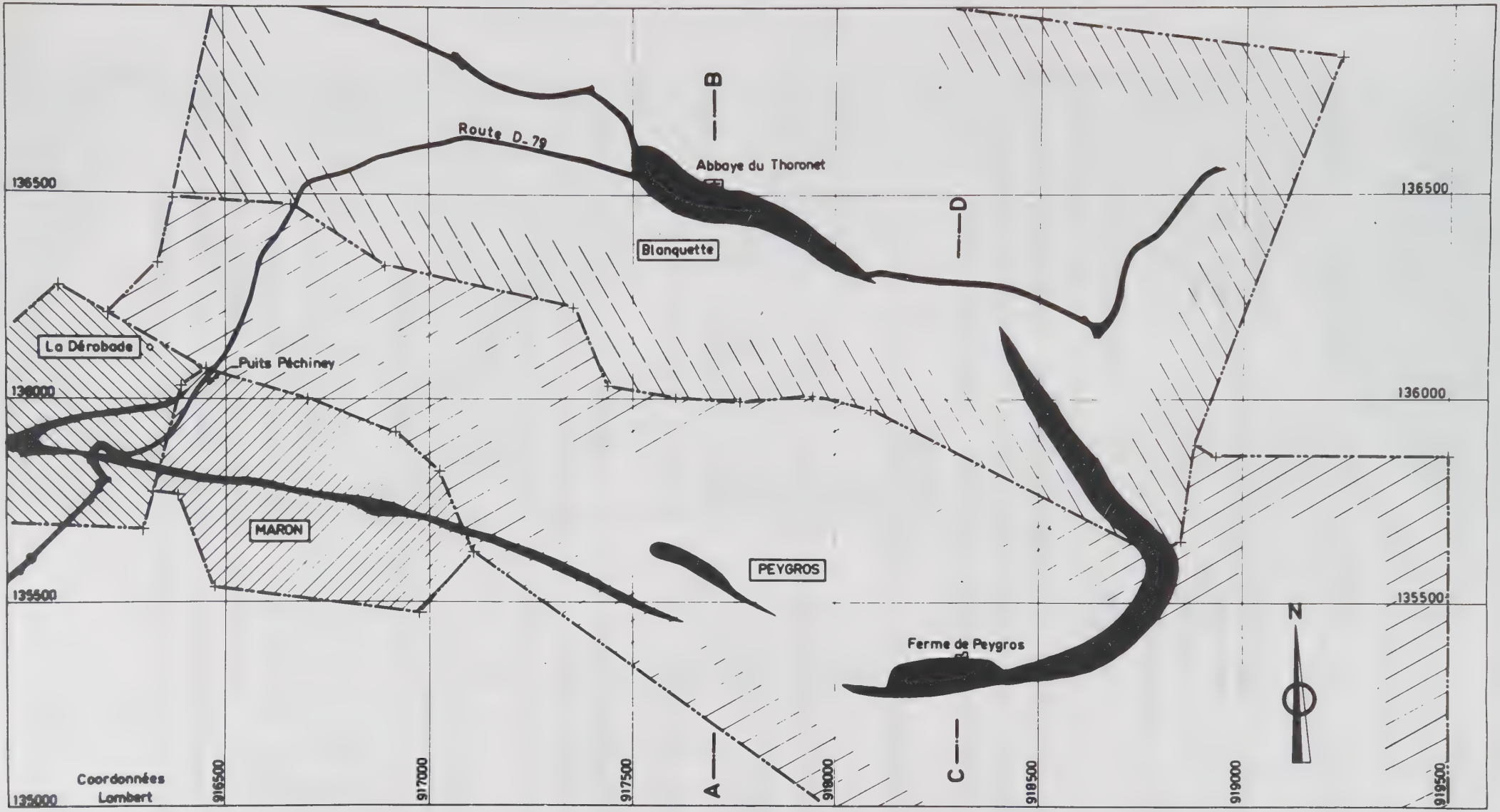
Peygros correspond, comme nous l'avons vu plus haut, à l'extrémité orientale de la structure E-W du synclinal Val-Vins.

Le gisement, bien qu'il forme un tout est divisé en quatre exploitations (voir figure III-6).

Exploitations	Sociétés
Peygros	Ugine-Kuhlmann
Maron	Péchiney
La Dérobade	Alu-Suisse
Blanquette	S.A.B.A.P.

Remarque 1 : actuellement, les deux premières sociétés sont regroupées sous le nom d'Aluminium-Péchiney.

La figure III-7 représente le schéma géologique du gisement établi d'après la carte géologique au 1/50.000 (2ème édition, 1969), en tenant compte de nombreuses connections dues à J.P. Durand (Laboratoire de Géologie marine et Sédimentologie appliquée, Faculté des



Zone de Peygros : affleurements

- Echelle -

0 100 200 300 400 500m.

Fig. III-6

CARTE GEOLOGIQUE DE LA ZONE DE PEYGROS

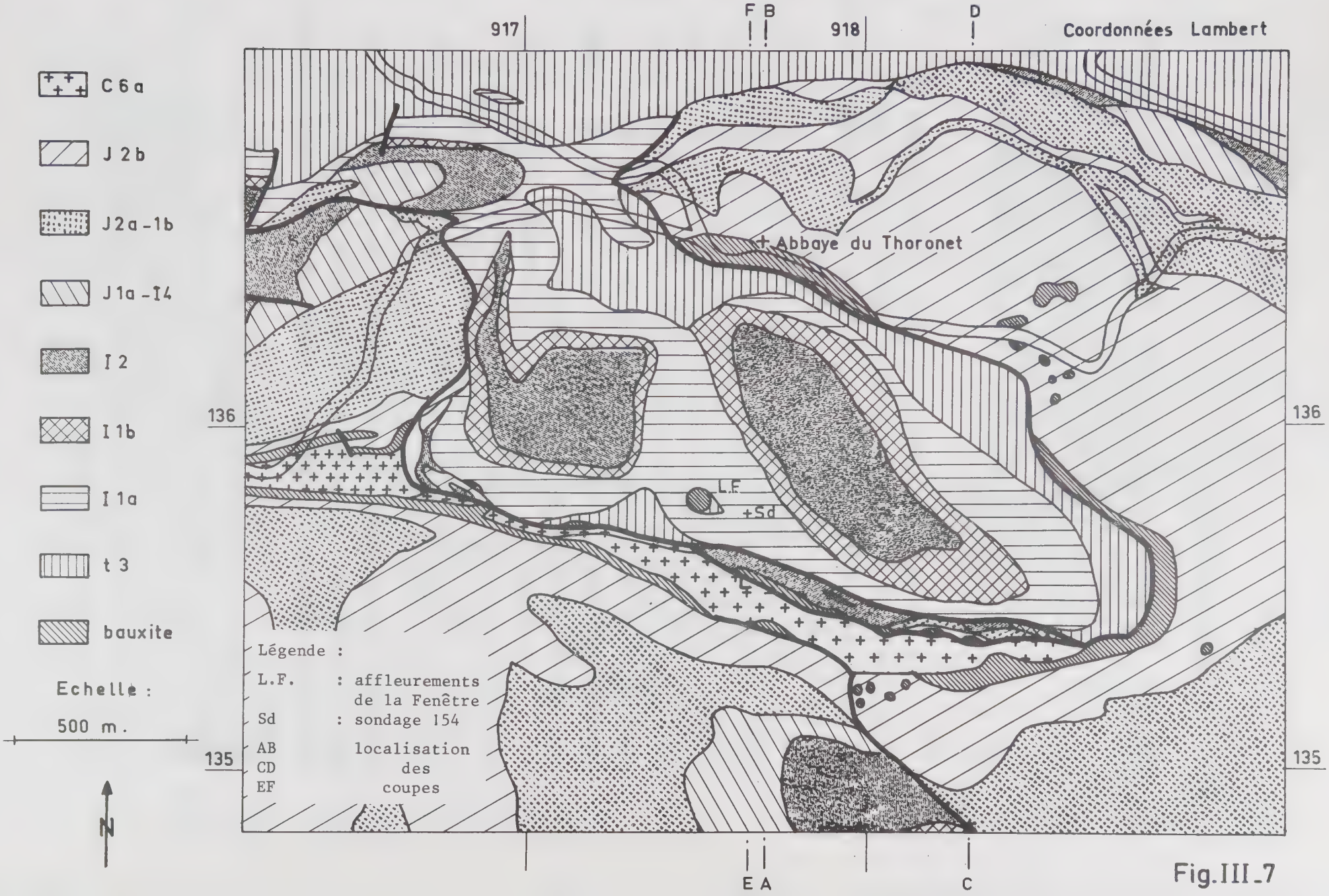


Fig.III_7

Sciences de Marseille-Luminy).

Remarque 2 : Il faut noter que les limites d'étage, en ce qui concerne le Keuper, le Rhétien inférieur et supérieur, semblent quelque peu conjecturales ; en particulier, les dolomies gris clair alternant avec les marnes réséda du Keuper terminal, sont difficiles à distinguer des marno-calcaires gris alternant avec les marnes réséda du Rhétien inférieur. C'est pourquoi, dans nos coupes, nous avons groupé sous le nom de Rhétien-Hettangien l'ensemble, Keuper présumé Rhétien-Hettangien.

La zone du "chevauchement de Peygros" forme une sorte de rectangle de 3 x 1 km, orienté sensiblement WNW-ESE et la bauxite git dans un synclinal dont les affleurements nord sont en faible pente tandis que ceux du Sud sont redressés à la verticale (dressant),

Ceci est bien visible sur la coupe AB passant par le méridien 917.700 (Abbaye du Thoronet, fig.III-8). Le redressement est complètement atténué à l'extrémité orientale (voir coupe CD passant par le méridien 918.300, recoupant l'ancienne carrière de la Ferme, fig.III-9), c'est-à-dire dans la zone de contact du massif de Bras et du pli du Cannet. La tectonique y est très complexe et Aubouin (1953) suppose un "sous-charriage" enfonçant les terrains du chaînon du Cannet sous la montagne de la Darboussière (toit de la mine de Peygros).

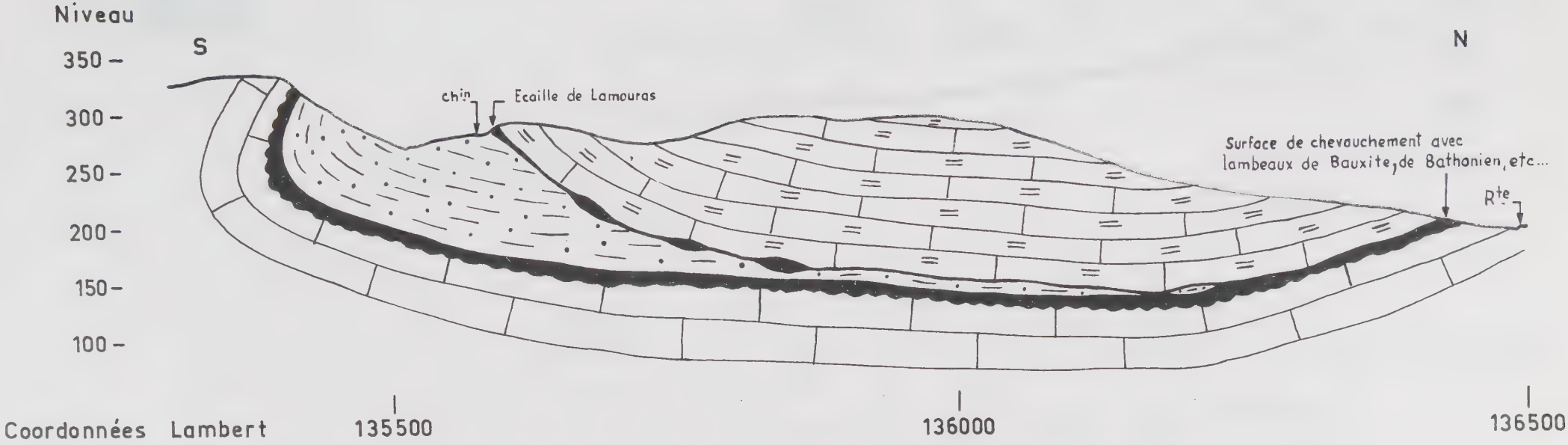
La bauxite est située entre un mur bathonien (le plus ancien de Provence) et un toit du Valdo-Fuvélien (Crétacé supérieur Fluvio-lacustre). Le mur, constitué par une calcarénite jaunâtre ou bleutée, présente (comme nous l'avons dit ci-dessus) un flanc méridional localement redressé à la verticale et un flanc septentrional chevauché par un ensemble essentiellement rhétien-hettangien, décollé de l'arc triasique de Carcès. Sous le chevauchement apparaissent par endroits des écailles de bauxite et de Bathonien, poussées sur le Valdo-Fuvélien marno gréseux.

Ces écailles affleurent largement dans les zones dites de Lamouras et de la Fenêtre (voir fig. III-7 : L et L.F).

Le sondage 154 implanté un peu à l'E de la Fenêtre (x=917 650, y = 135 750, z = 265) a montré la complexité des couches du toit. La figure III-10 représente une colonne stratigraphique du sondage qui a recoupé les terrains suivants :

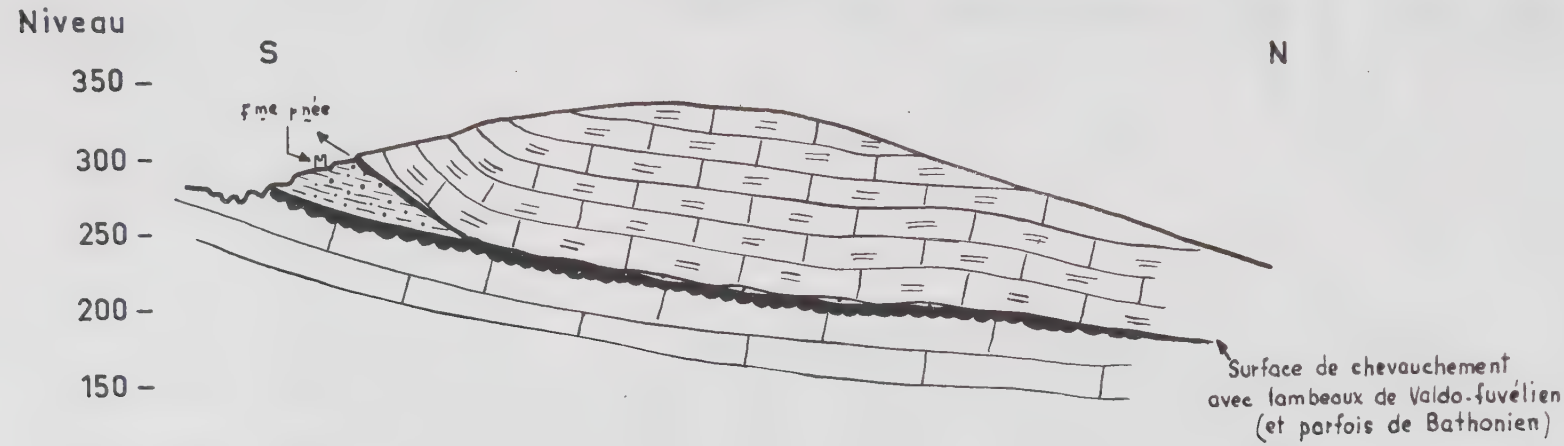
PEYGROS_ Coupe A B (méridien 917700)

Fig. III-8



PEYGROS _ Coupe CD (méridien 918300, par la ferme de Peygros)

Fig. III-9



Coordonnées Lambert | 135500 | 136000

Valdo-fuvélien : grès et marnes

Bauxite

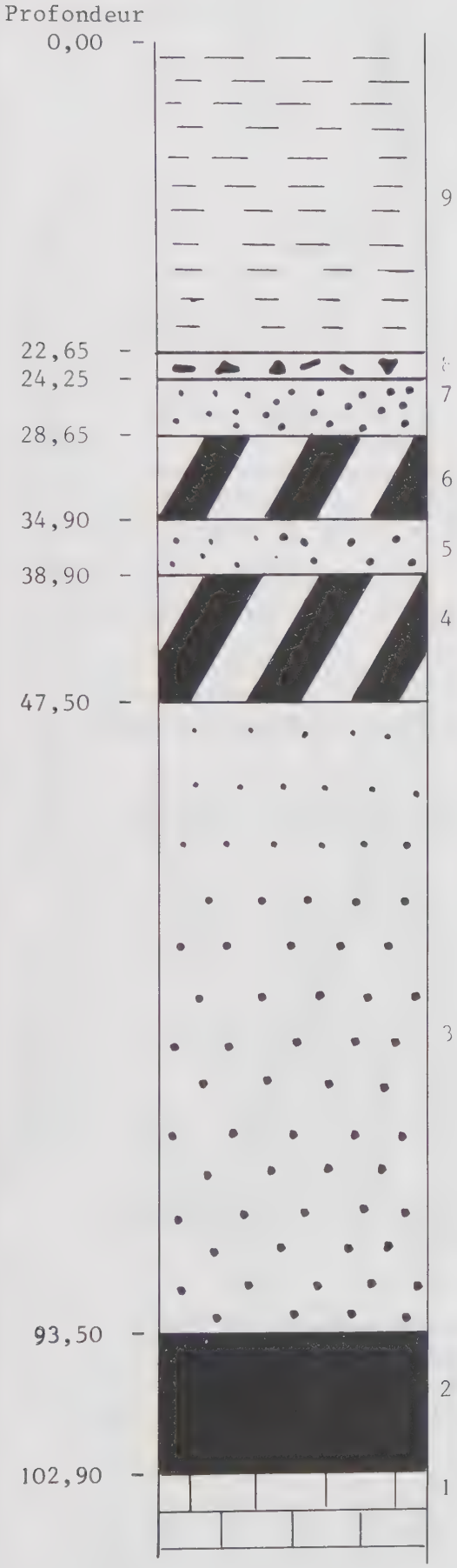
Bathonien : calcarénite jaune

Terrains en chevauchement

Rhétien - Hettangien : calcaires
calc. dolomitiq., marnes vertes

Echelle

PEYGROS - SONDAGE 154



Légende

1 : mur calcaire bathonien

2 : bauxite en place

3 : Valdo-Fuvélien en place (toit)

4 : bauxite en écaille

5 : Valdo-Fuvélien en écaille

6 : bauxite en écaille

7 : Valdo-Fuvélien en écaille

8 : mylonite

9 : Rhétien en chevauchement

Fig. III-10

Niveau	Epaisseur en m	Terrain
9	22,65	Rhétien en chevauchement : calcaire gris, marnes grises et vert réséda.
8	1,60	Mylonite à la base du chevauchement : brèche à éléments de marnes et calcaires gris.
7	4,40	Valdo-Fuvélien en écaille : grès grossiers, jaunes, roses avec morceaux de bauxite fréquents à la base.
6	6,25	Bauxite en écaille : argiles bauxitiques et bauxites blanchâtres et roses.
5	4,00	Valdo-Fuvélien en écaille : grès jaunes, roses, fins et grossiers avec morceaux de bauxite à la base.
4	8,60	Bauxite en écaille : argile bauxitique versicolore et bauxite rouge.
3	46,00	Toit Valdo-Fuvélien en place : succession complexe de grès fins et grossiers avec argiles grises gréseuses à la base.
2	9,40	Bauxite en place : argile bauxitique grise au sommet puis bauxite décolorée et bauxite rouge vers la base.
1		Bathonien du mur : calcarénite gris clair.

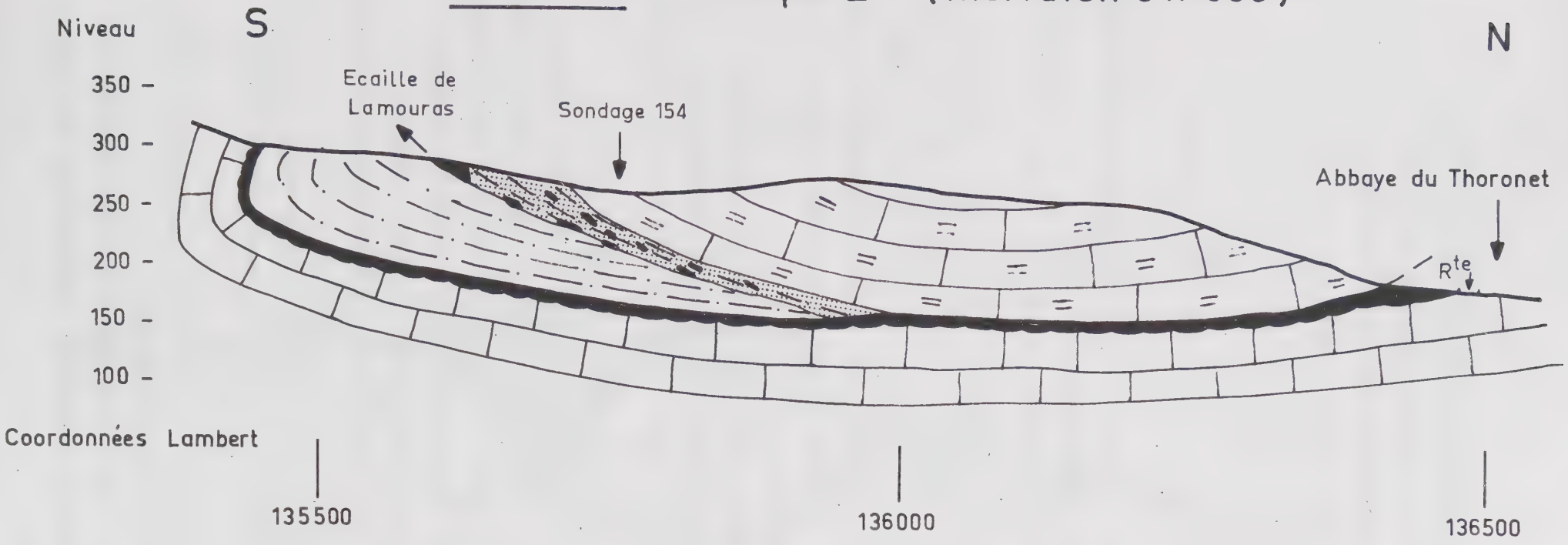
Remarque 1 : L'épaisseur des écailles recoupées par le sondage semble anormalement importante ; cela est dû, sans doute à un redressement subvertical des lambeaux de bauxite.

A partir de la coupe de ce sondage, nous avons dessiné le profil E F (méridion 917 650) de la fig. III-11.

Il est certain que les deux autres coupes (AB et CD) sont plus conjecturales du fait de l'absence d'une stratigraphie précise (obtenue par sondage).

Remarque 2 : Sur toutes les coupes le Rhétien chevauchant est figuré conventionnellement par des couches parallèles ; or il est probable que la zone inférieure est affectée de plissotements perturbant la régularité de la stratification.

PEYGROS - Coupe EF (méridien 917 650)



Terrains en place

- Valdo-Fuvélien : grès et marnes
- Bauxite
- Bathonien : calcarénite jaune

Terrains en chevauchement

- Valdo-Fuvélien en écaille.
- Bauxite en écaille.
- Rhétien-Hettangien : marnes verte calcaires, calcaires dolomitiques

Echelle 0 100 200 300 400 500

Fig. III_11

III-4-2-1-3. - Echantillonnage - Profil synthétique :

La mine de Peygros, entièrement souterraine, présente la particularité d'une exploitation mécanisée à la façon des mines de fer. Pour nous repérer dans l'échantillonnage nous avons pris pour base les deux descenderies parallèles qui sont percées au mur d'une couche d'environ 10 mètres d'épaisseur. Il s'agit de la galerie du convoyeur à bande destinée à l'évacuation de la bauxite, et de la galerie pour la circulation du personnel et le transport (par camion), du matériel (voir fig.III-12).

De ces descenderies, partent des galeries secondaires équidistantes de 90 mètres et tracées sensiblement de niveau.

Un réseau plus serré de galeries tertiaires (tous les 50 m) ; parallèle aux descenderies, complète le découpage.

L'essentiel des prélèvements a été effectué dans la mine, à l'exception du toit qui n'est observable naturellement que sur la bordure méridionale du synclinal ; nous l'avons examiné dans une carrière dite "la Ferme de Peygros", sensiblement sur le méridien 918 300, c'est-à-dire là où le redressement du flanc sud est complètement atténué, laissant un très faible pendage nord.

Les profils des figures III-13 et III-14 sont synthétiques puisqu'ils représentent une coupe dans la mine pour l'ensemble mur-contact avec le toit, et une coupe dans la carrière pour ce qui concerne le toit lui-même.

Le profil de la figure III-13 est qualifié de normal ; il s'agit en quelque sorte de l'état originel conservé dans les zones où le mur n'a pas été karstifié et où le toit campanien est encore en place.

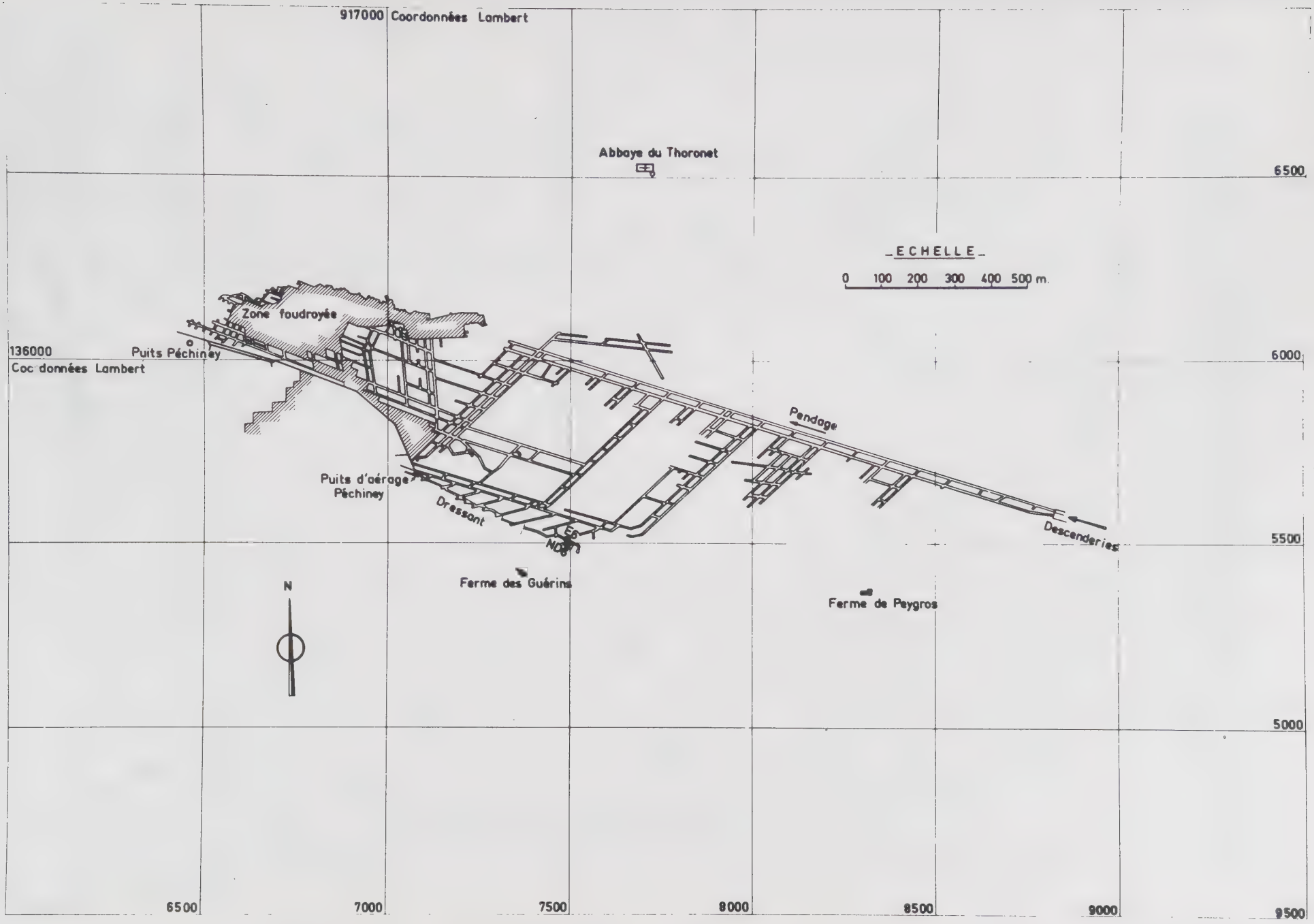
Par contre, dans la figure III-14, il s'agit d'un état tectoniquement évolué, plus tardif représentant, toujours synthétiquement un mur profondément karstifié et un toit rhétien-hettangien charrié.

Nous donnons, ici, une brève description lithologique des deux coupes qui seront analysées en détail plus loin.

- Le mur : il s'agit d'un calcaire gris, Bathonien supérieur J2b ; hormis la zone du dressant, il est sub-horizontal mais localement très karstifié.

- Le contact mur-bauxite : là où le mur n'est pas karstifié, il est recouvert d'un matelas d'argiles colorées.

Par contre, là où le mur est karstifié, il est revêtu d'une pellicule d'altération (mondmilch, manganèse) surmontée par des argiles déferrifiées et décarbonnées.



_ Peygros _ octobre 1967

Fig. III-12

PEYGROS _ Profil synthétique normal .

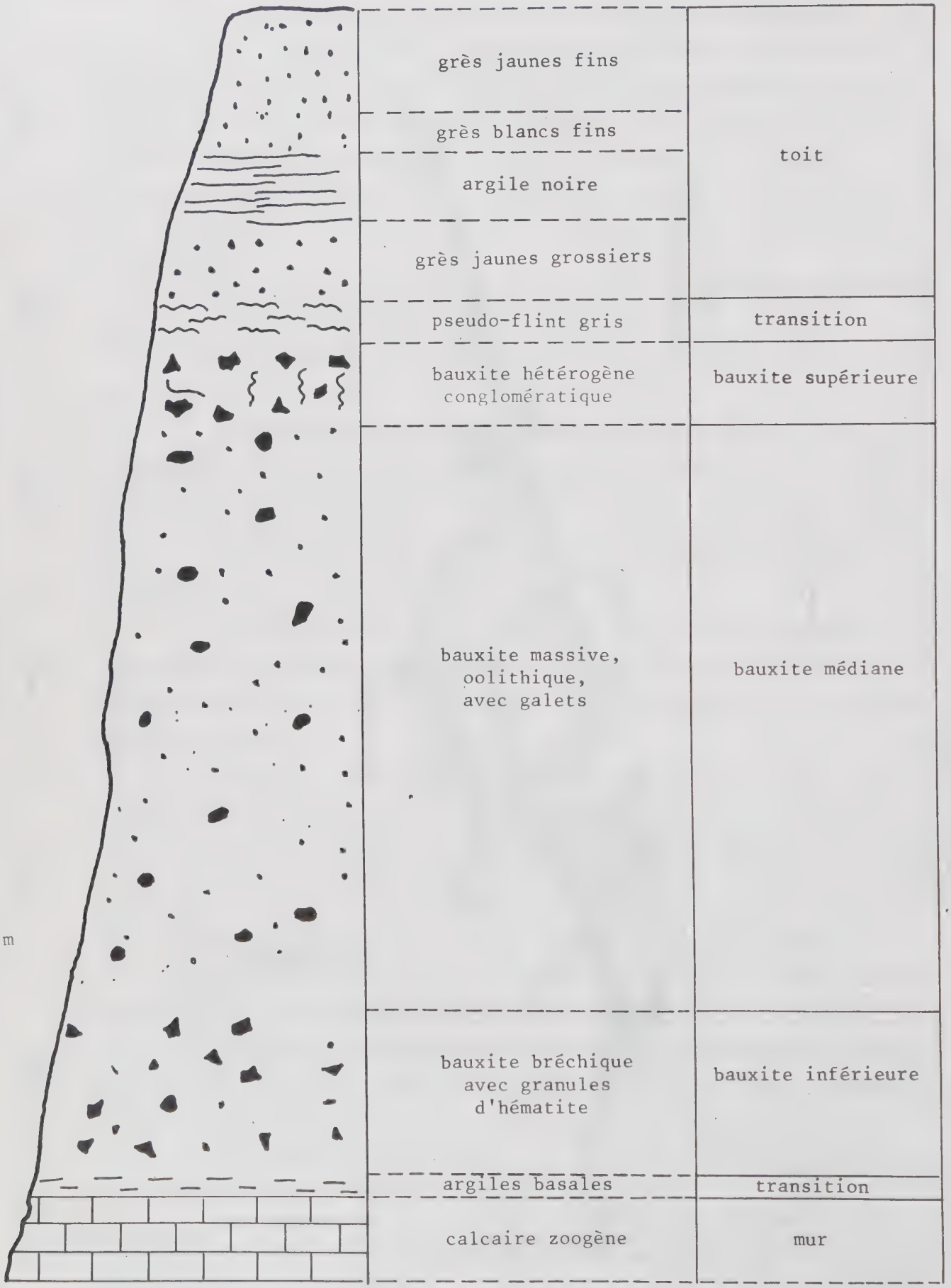


Fig. III-13

PEYGROS _ Profil synthétique évolué.

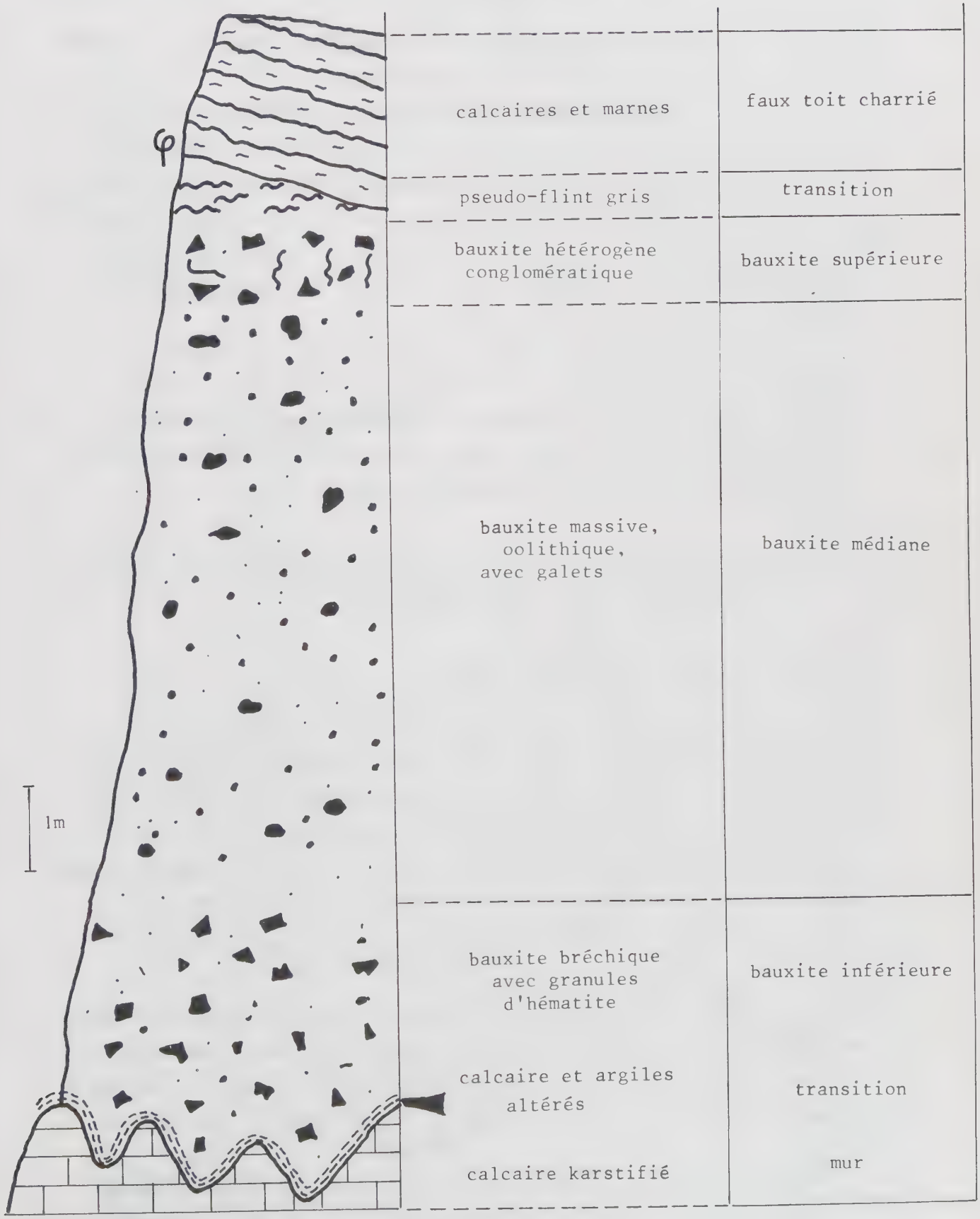


Fig. III-14

- La bauxite inférieure : c'est une bauxite kaolinique, de faciès bréchique, avec des granules de bauxite.

- La bauxite médiane : elle est masive, relativement homogène, oolithique, avec des galets de bauxite.

- la bauxite supérieure : elle est très hétérogène, conglomératique, s'enrichissant de kaolins polychromes.

- La zone de contact avec le toit : elle est constituée de pseudo-flints gris, c'est-à-dire de kaolins luisants, non plastiques.

- Le toit : deux cas se présentent : ou bien, le vrai toit est encore en place et l'on observe des couches lenticulaires de grès, d'argiles et de marnes valdo-fuvéliens : ou bien le vrai toit a été raboté, remplacé par des marnes et dolomies du Rhétien-Hettangien chevauchant.

Il faut noter que là où le toit en place est visible, sa puissance est très réduite, de l'ordre de 4 m, alors que, dans la région le Valdo-Fuvélien présente une épaisseur de l'ordre de 100 m ; d'ailleurs, nous avons vu que, dans le sondage 154, le Valdo-Fuvélien épargné par le chevauchement est épais de 46 m.

Remarque : Le Valdo-Fuvélien affleure à la limite méridionale de la "Fenêtre" mais, du fait de sa faible extension, il n'a pas été figuré sur le schéma géologique.

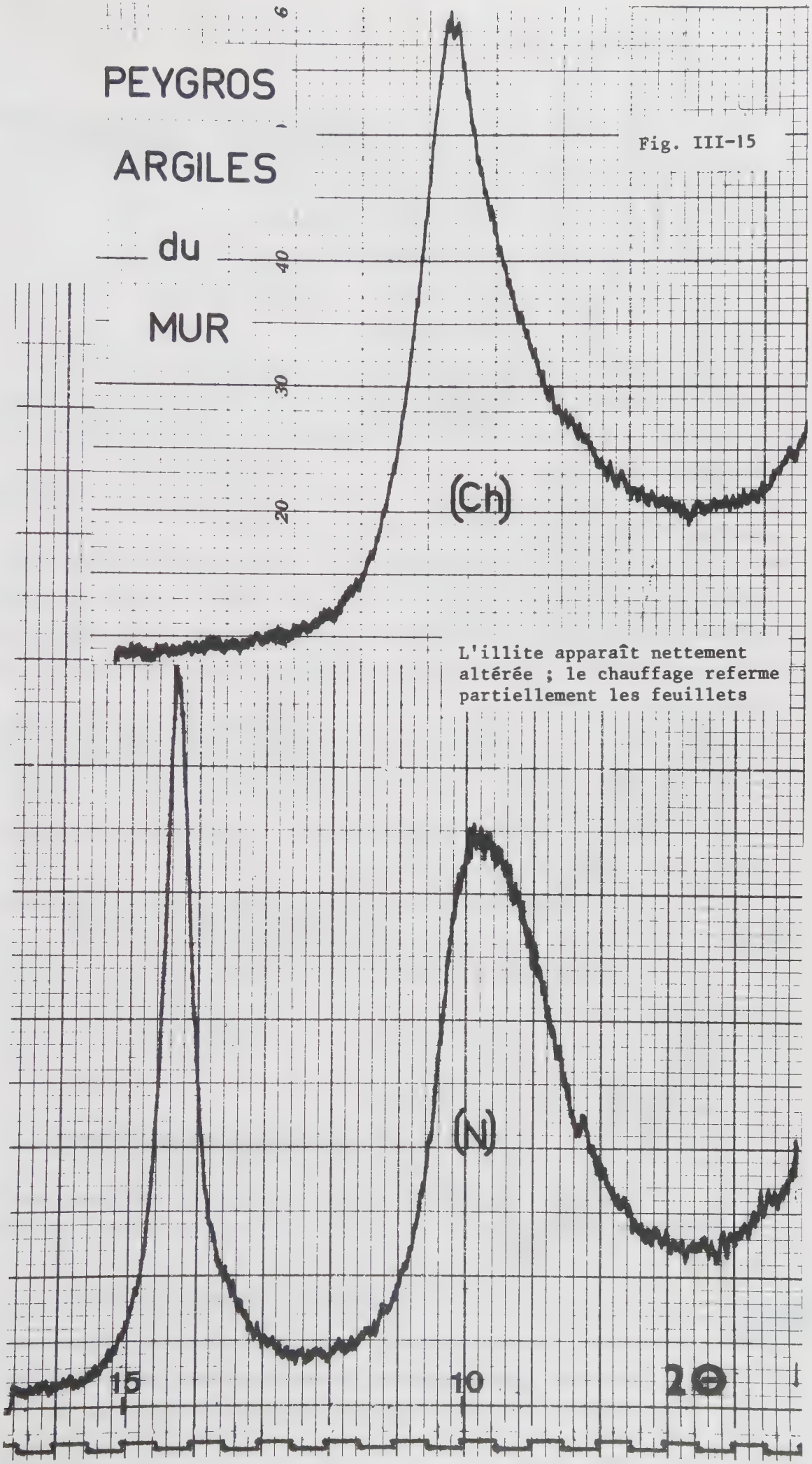
III-4-2-1-4. - Etude du mur :

Il s'agit d'un mur calcaire gris bleuté, formé de pseudo-oolites de 1 à 5 mm de diamètre. On y trouve quelques véritables oolites, des débris de lamellibranches et brachiopodes, des miliolidés, etc... Les quartz détritiques peuvent atteindre 2 à 3 mm de long. Le ciment de la calcarénite est constitué par de la calcite presque transparente ; des rhomboèdres de dolomite apparaissent localement.

III-4-2-1-4-1. - *Résidu insoluble du mur :*

Le diagramme de rayons X du mur tel quel correspond au mélange quartz, calcite et dolomite. Pour déceler les phases non calcaires nous avons procédé à une attaque chlorhydrique très lente de manière à ne pas détruire ou altérer les argiles et les oxydes de fer (Périnet, 1964).

Pour une quantité de calcaire broyé de 500 gr il a été utilisé 15 litres d'acide chlorhydrique à 0,5 %, le réactif étant


PEYGROS
ARGILES
du
MUR
Fig. III-15
60
40
30
20
(Ch)
L'illite apparaît nettement altérée ; le chauffage referme partiellement les feuillets
(N)
15
10
2Θ

changé toutes les 48 heures. Au bout de trois mois on a obtenu, en plus du quartz, une boue de couleur marron représentant 1,96 % du poids du calcaire initial et de composition suivante :

10 % matière organique
30 % goethite
25 % illite
35 % kaolinite

Quand on traite cette boue à l'eau oxygénée pour détruire la matière organique elle devient jaune, ce qui correspond à la couleur normale de la goethite ; cette dernière contient de l'alumine substituée, de l'ordre de 4 %.

L'illite est nettement altérée (voir figure III-15, représentant le diffractogramme de la fraction argileuse).

On remarque l'élargissement de sa raie principale surtout vers les petits angles ; le glycol n'a aucun effet, et seul le chauffage referme partiellement les feuillets. Il s'agit d'un cas de dégradation et l'on peut parler d'un début de formation d'un interstratifié irrégulier illite-vermiculite.

Mais il est possible que cette vermiculitisation soit due à l'attaque acide (Robert, 1971), bien que cette dernière ait été réalisée à température ambiante.

De toute manière, dans le doute, il vaut mieux ne pas considérer l'état cristallin de l'illite.

En ce qui concerne la kaolinite, celle-ci est bien cristallisée, avec un indice i = 1,10 (voir figure III-16).

La composition minéralogique moyenne du calcaire du mur est la suivante :

95 % calcite
1 % quartz
2 % dolomite
2 % divers (matière organique, goethite, illite, kaolinite)

La teneur en dolomite est particulièrement variable, pouvant atteindre 5 % près du carreau de la mine, souvent nulle dans les bosses du mur.

III-4-2-1-4-2. - *Conclusions concernant le mur :*

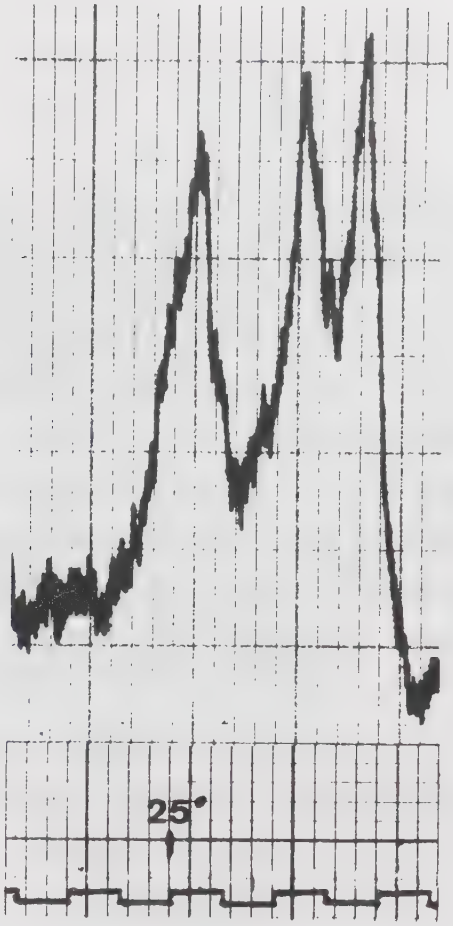
Le mur, calcaire zoogène, compact du Bathonien supérieur (J2b) est constitué essentiellement de calcite ; les minéraux mineurs sont le quartz et la dolomite. On note également la présence de

PEYGROS MUR

kaolinite

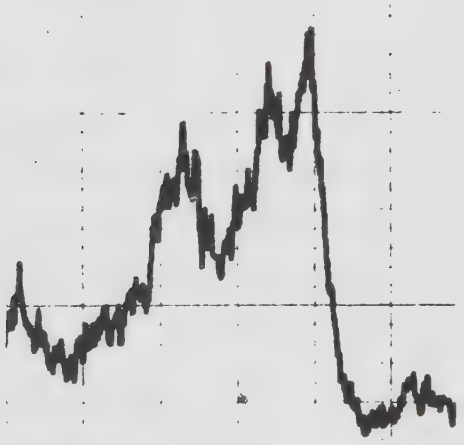
i = 1,10

La kaolinite apparaît bien cristallisée



- A titre de comparaison dans la bauxite proprement dite la kaolinite est mal cristallisée.

bauxite inférieure



i = 0,85

bauxite médiane

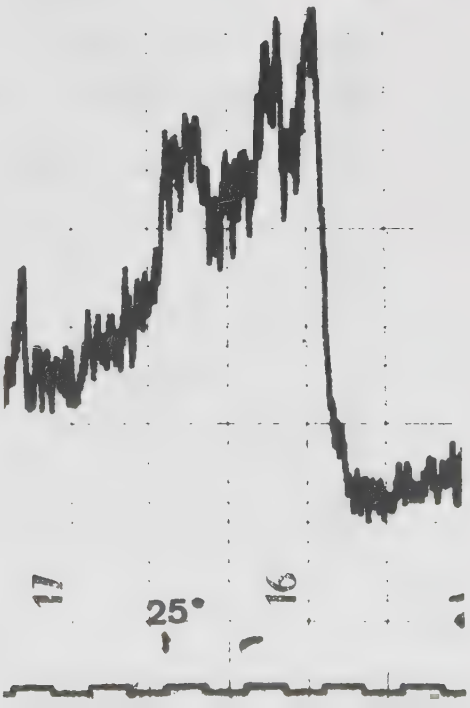


Fig. III-16

matière organique, goethite, illite, kaolinite, le tout représentant environ 2 % de la masse de calcaire.

On peut relever les caractéristiques minéralogiques suivantes :

La goethite est alumineuse, la kaolinite bien cristallisée.

Or, comme nous le verrons plus loin, un matériel à kaolinite bien cristallisée ne peut, lors de la ferrallitisation, aboutir au stade de la bauxite, mais seulement à celui de la pseudobauxite. On peut donc en déduire que, à Peygros, la bauxite est allochtone, ce qui confirme l'observation sur le terrain (présence de galets).

III-4-2-1-5. - Etude du contact mur-bauxite :

On peut distinguer deux types de transition dont les caractéristiques sont nettement différentes :

- mur sub-horizontal
- mur en bosses

Les profils correspondants sont représentés dans la fig.III-17.

III-4-2-1-5-1 - *Contact sub-horizontal* :

Dans ce type de transition la masse de la bauxite repose sur le mur avec interposition d'un matelas d'argile dont l'épaisseur varie de 5 à 20 cm. C'est une formation assez régulière de couleur jaune, rouge ou brune, peu compacte, à l'état sec, et nettement molle, à l'état humide.

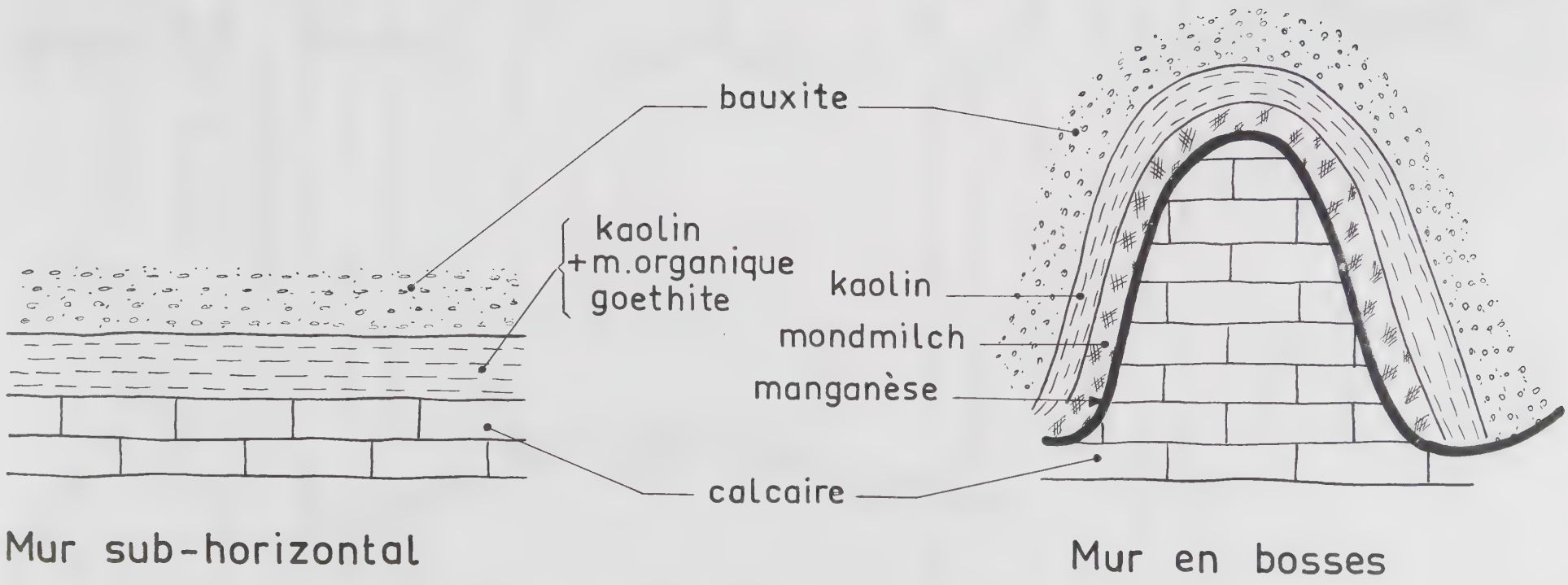
III-4-2-1-5-1-1. - *Prélèvements* :

Des prélèvements ont été effectués dans quatre zones traversées par la descenderie du convoyeur et les séquences suivantes ont été notées, dans l'ordre stratigraphique :

- Echantillon A - bauxite
  - argile jaune
  - argile brune
  - mur
- Echantillon B - bauxite
  - argile rouge
  - argile brune
  - mur

PEYGROS _ Transition mur-bauxite

Fig. III-17



- Echantillon N - bauxite
  - argile grise
  - mur
- Echantillon P - bauxite
  - argile rouge
  - argile brune
  - mur

Comme on peut le constater les séquences sont variées ; il en est de même de la composition minéralogique, qu'il s'agise de la fraction organique ou inorganique.

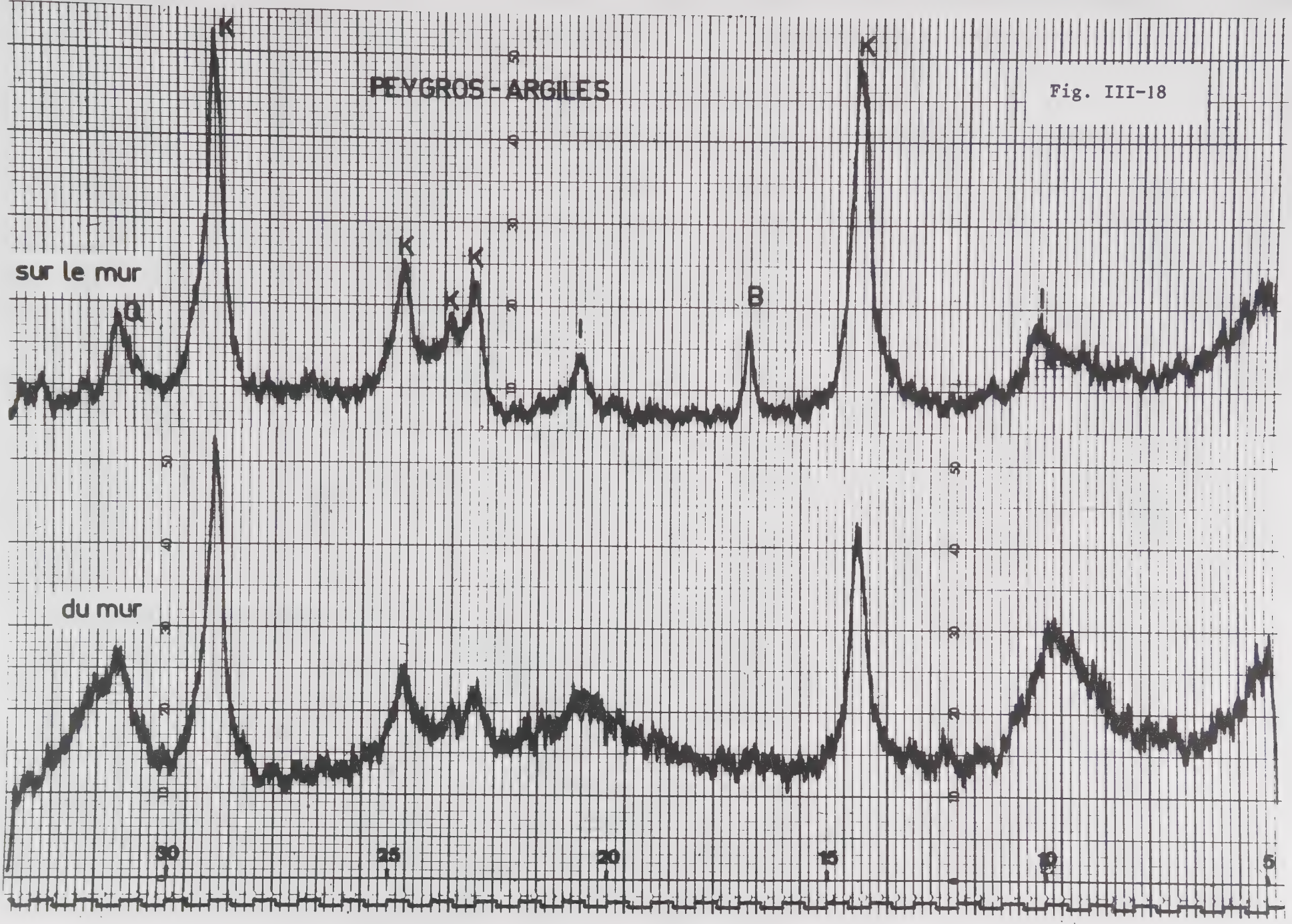
III-4-2-1-5-1-2. - *Fraction organique* :

Ces argiles contiennent un peu de matière organique, comme le montre l'analyse chimique du carbone et du soufre.

Echantillon		C %	S %
B	jaune	0,7	0,07
	brune	1,8	0,37
N	grise	0,24	0,11
F	rouge	0,13	0,02
	brune	1,3	4,40

Cela est confirmé par l'analyse thermique différentielle : la figure II-2 représentant la µ A.T.D. de l'argile brune F montre deux accidents exothermiques, respectivement à 310 et 410°C. Si l'on se réfère aux travaux de Soveri (1952) et à ceux de Paulic et al. (1963), le premier crochet doit correspondre uniquement à des matières carbonées et le deuxième à des composés soufrés. Nous avons vérifié qu'après attaque à l'eau oxygénée à 110 V. un kaolin gris devenait plus clair ; le premier crochet était complètement raboté tandis que le second n'était pas modifié.

On remarque, par ailleurs, sur le thermogramme, le pic endothermique due à la calcite.



Légende : K : kaolinite ; I : illite ; B : boehmite ; Q : quartz.

III-4-2-1-5-1-3. - *Fraction inorganique* :

D'après les rayons X, ces argiles sont constituées essentiellement de kaolinite, d'illite, de goethite et d'hématite.

A ces minéraux sont mélées des teneurs très variables de boehmite, de calcite, de quartz, dont la présence est peu significative puisqu'elle peut correspondre à des apports directs en provenance de la bauxite et du mur.

La figure III-18 représente le diffractogramme de l'argile jaune B (où l'on note la présence de quartz et de boehmite), et pour comparaison celle du résidu insoluble du mur (fraction grossière de la boue marron, après avoir enlevé les gros fragments de quartz).

Remarque : Il existe une certaine similitude des diagrammes et l'on peut penser que ces argiles molles surmontant le mur correspondent à des argiles de décalcification, comme nous le verrons plus loin.

- La kaolinite est plus ou moins bien cristallisée suivant la teneur en matière organique ; quand cette teneur est faible (cas des argiles jaunes : C = 0,7 %) l'indice de cristallinité atteint 1, 10, mais pour les plus fortes teneurs (argiles brunes où C = 1,8 %), l'indice i s'abaisse jusqu'à 0,85.

La figure III-19 représente ces deux cas extrêmes.

- L'illite est systématiquement moins abondante que la kaolinite et pour essayer de nous rendre compte de son état cristallin nous avons procédé à des attaques sodiques très légères pour diminuer la teneur relative en kaolinite, sans risquer d'altérer l'illite.

La figure III-20 représente l'argile rouge P ainsi traitée.

On peut noter la présence d'anatase invisible sur le diagramme du produit brut.

L'illite apparaît assez bien cristallisée, mais moins bien que celle du bassin de St André (Marseille) par exemple.

Sa teneur est trop faible pour que l'on puisse la caractériser (dioctaédrie ou nature du polytype) ; on peut noter seulement que le rapport d'intensité des deux premières raies est éloigné de celui de St André, ainsi que le montre le tableau suivant :

PEYGROS

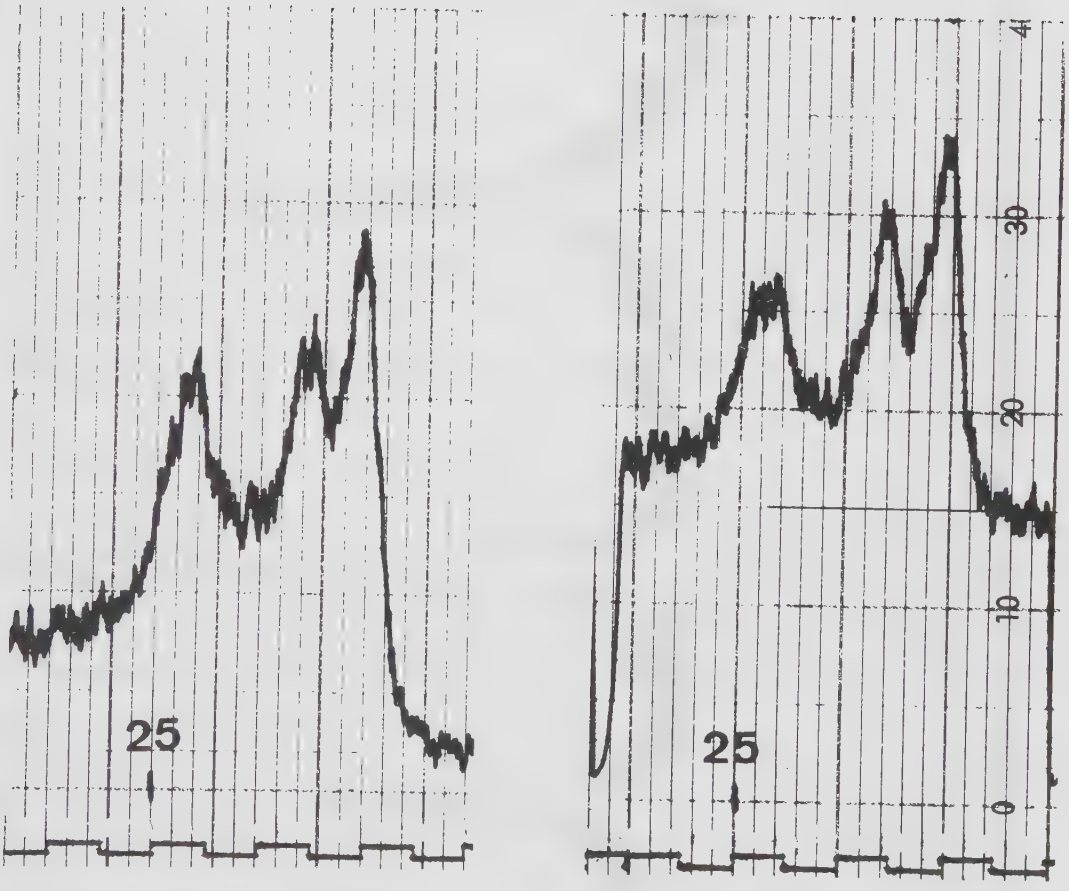
ARGILES sur le mur

kaolinite

teneur en matière organique

forte

faible



i=0,85

i=1,10

La cristallinité de la kaolinite semble dépendre de la teneur en matière organique

Fig. III-19

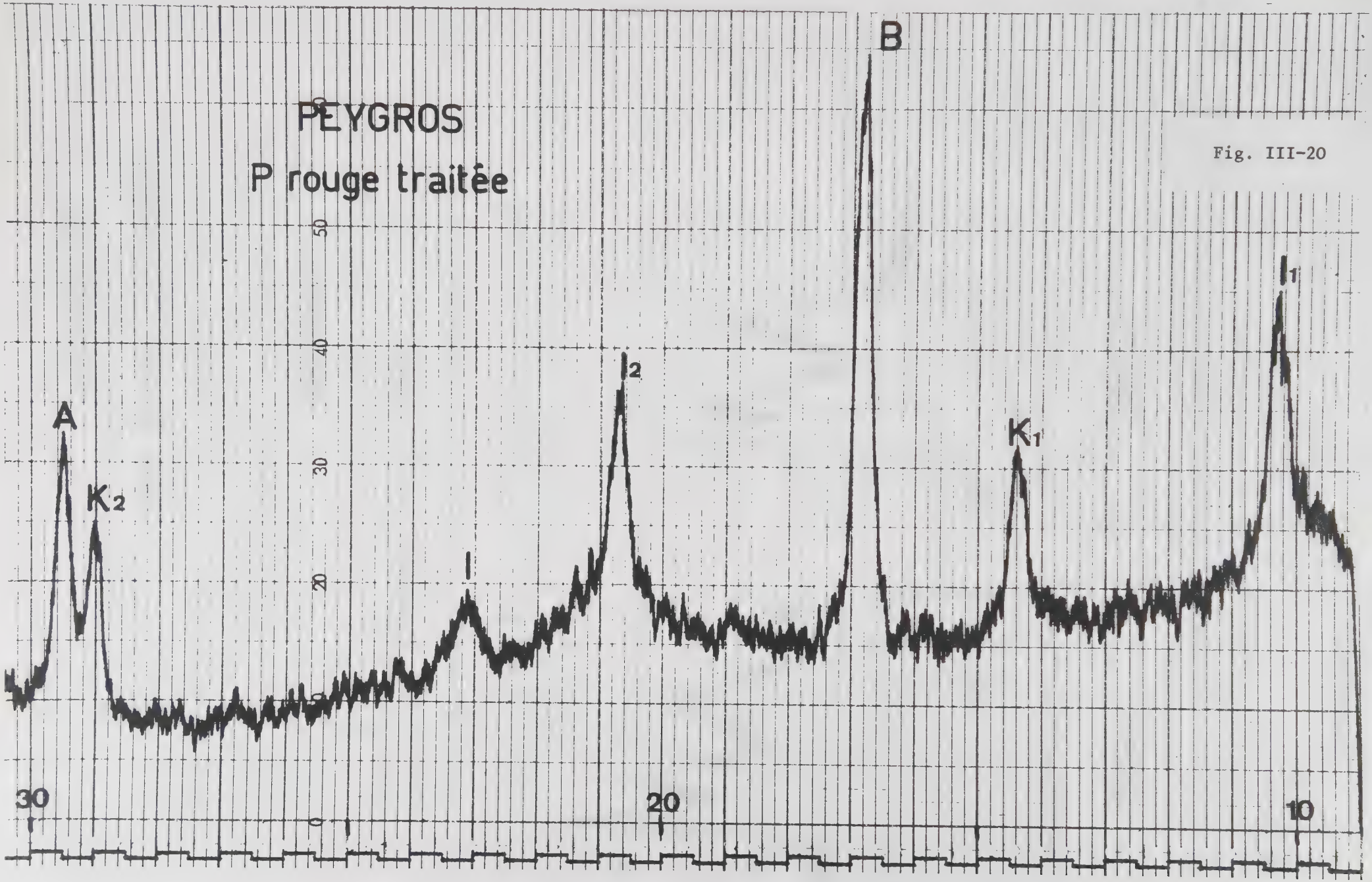


Fig. III-20

Légende : A : anatase ; K : kaolinite ; I : illite ; B : boehmite

Localisation de l'illite	Cristallinité "n_a"	Constitution chimique "A"
Argiles oligocènes de Saint André	2	3
Argile sur le mur à Peygros	3,15	2

- La goethite est présente dans toutes ces argiles, avec une teneur en alumine voisine de 6 %.

- L'hématite est à la fois, moins abondante et moins fréquente; on ne la trouve que dans les couches rouges.

III-4-2-1-5-2. - *Mur en bosses* :

III-4-2-1-5-2-1.- *Prélèvements* :

Nous avons examiné une série de bosses à flancs sub-verticaux dans la descenderie de circulation, entre la zone bétonnée située à 40 m de l'entrée et la galerie secondaire dite niveau 224.

- Bosse A. (voir figure III-21) :

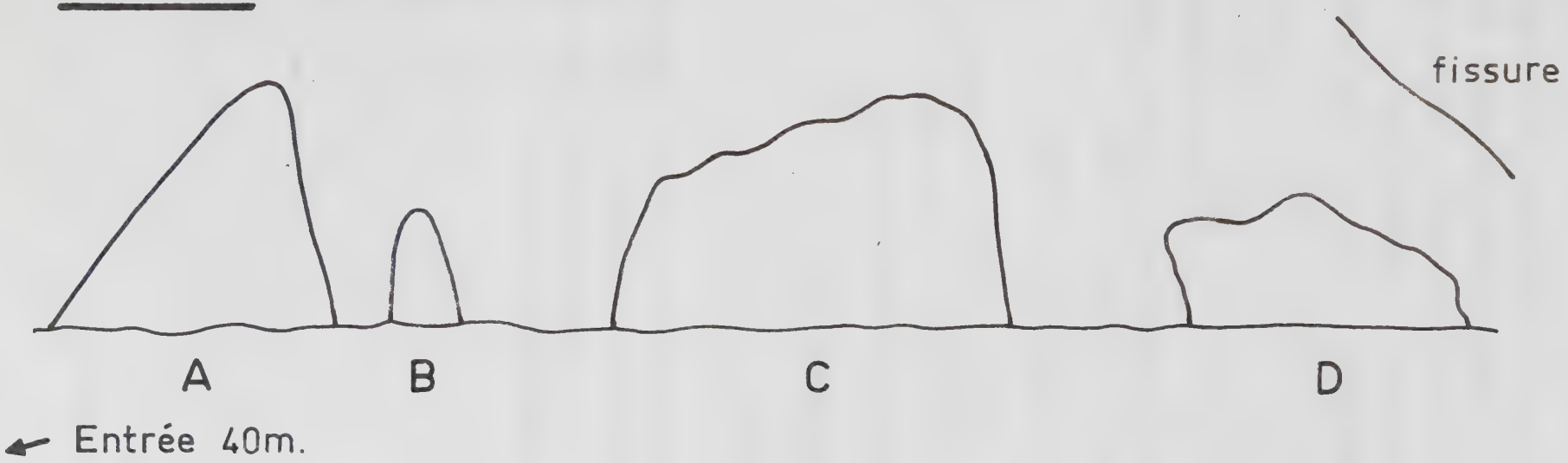
Large à sa base de 4 m elle a 3 m de haut. Le mur est recouvert d'une fine pellicule noire pailletée constituée de calcite (avec traces manganésifères), puis d'une couche d'un cm de calcaire pulvérulent blanc rappelant le mondmilch des spéléologues et composé de calcite, de quartz, avec des traces de boehmite et de kaolinite.

Au-dessus se trouve une couche de 5 mm de mondmilch gris caractérisé par une teneur plus forte en kaolinite et plus faible en quartz.

Ce mondmilch est recouvert par 1 cm d'argile verte constituée par une kaolinite bien cristallisée avec du mica et des traces de boehmite. Ensuite, commence la masse de la bauxite dont les premiers centimètres sont inexploitables à cause de la trop forte teneur en kaolinite (35 %).

Fig. III-21

PEYGROS _ BOSSES du Mur



- Bosse B. Plus petite (1,80 m de haut sur 1 m de large) elle présente une séquence un peu différente.

. la pellicule noire est discontinue.

. le mondmilch est remplacé par une argile blanche (kaolinite bien cristallisée + faible teneur en calcite + trace mica et boehmite) ensuite nous avons l'argile verte et la mauvaise bauxite.

- Bosse E. De forme irrégulière, également, elle se singularise par le fait que la pellicule noire est surmontée d'une boehmite blanche pure puis de mauvaise bauxite.

- Echantillon G. Plus loin, entre deux bosses, dans une zone localement sub-horizontale, le mur supporte une couche de 5 cm de boehmite blanche feuilletée recouverte à son tour par la classique bauxite rouge.

III-4-2-1-5-2-2. - *Particularités minéralogiques* :

Comme on peut le constater, la succession des dépôts est nettement différente quand le mur est accidenté de bosses ; en outre on y trouve d'autres minéraux que nous avons essayé de caractériser.

a) Pellicule noire :

Cette pellicule est très fine et difficile à isoler, en sorte qu'il a été impossible d'en prélever une quantité suffisante pour une analyse chimique classique ; mais nous avons pu l'étudier aux rayons X et à la µ A.T.D.

Par ailleurs, des analyses de traces ont pu être effectuées au Service de Minéralogie du C.E.A. (Chatillon-sous-Bagneux), après que nous ayons décalcifié l'échantillon.

Analyse du C.E.A.

Constituants essentiels	: Mn, Al, Ni, Fe, Co, Si, Mg, P.
0,5 à 1 %	: Cr.
0,2 à 0,5 %	: Ca.
500 à 1.000 ppm	: V, Na.
200 à 500 ppm	: Ba, Pb, Cu, B, Zn.
100 à 200 ppm	: Sn, As, Mo, Li, Ga, Sr.
50 à 100 ppm	: Zr.
5 à 10 ppm	: Be.
2 à 5 ppm	: Ag.

D'après le diagramme de rayons X, il s'agit de todorokite mêlée d'un peu de kaolinite (voir tableau et figure III-22).

Pellicule noire - Peygros - Diagramme de rayons X

h k l	I	d
001	100	9,68
001	10	7,18
002	75	4,84
004	20	2,43
020	20	1,41

Quand on chauffe à 500°C on obtient un diagramme d'une spinelle (structure cubique face centrée- avec un paramètre de 8,31 Å , inférieur à celui de Mn_3O_4 (8,42 Å), ce qui est logique du fait de la présence de Ni, Co ... etc.,

La µ A.T.D. (voir fig.II-25) ne montre qu'un seul accident endothermique à 550°C ; cela confirme les rayons X : le manganèse est donc bien cristallisé sous forme de todorokite.

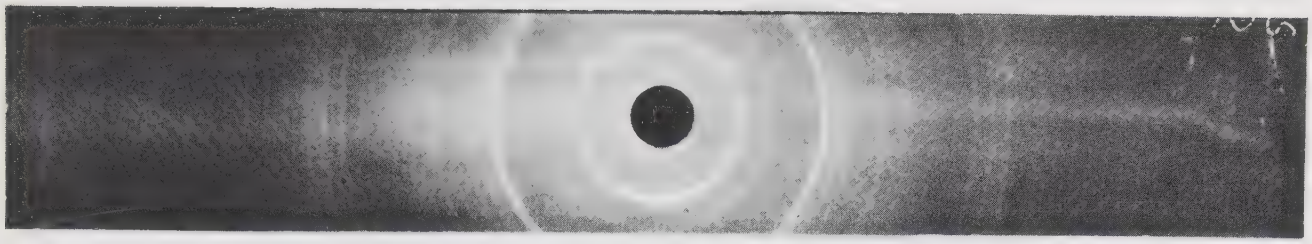
L'analyse des traces du mur (voir tableau) montre que ce manganèse parvient à s'infiltrer dans le calcaire malgré sa compacité.

b) Boehmite feuilletée :

Les minéraux majeurs sont la boehmite, la kaolinite et l'anatase. L'analyse chimique (laboratoire de Géologie appliquée, Paris) donne :

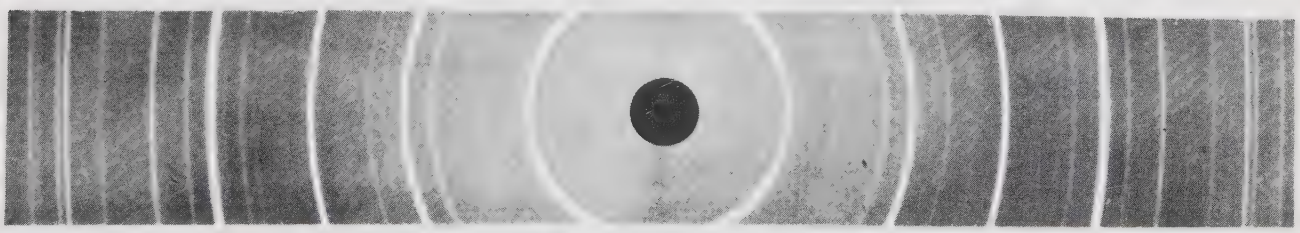
Perte au feu	14,35
SiO_2	6,60
Al_2O_3	76,80
Fe_2O_3	1,20
TiO_2	1,63
CaO	0,12
MgO	<0,10
Na_2O	<0,10
K_2O	0,36
Total	101,06

PEYGROS MUR EN BOSSES



manganèse

boehmite feuilletée



boehmite pure

Fig. III-22

Ce qui correspond à : Boehmite 83 %
Kaolinite 14 %
Hématite 1 %
Anatase 1,6 %

Analyse spectographique du mur, par le C.E.A. Prélèvements dans la bosse A (Teneur en p.p.m)

Profondeur du prélèvement	100cm	10cm
Cr	26	33
V	15	23
Ni	5	<5
Co	5	<5
MnO	36	3070
Pb	23	90
Cu	24	2
B	2	1
Sn	5	<5
Li	15	5
Sr	85	80
Zr	50	<20
Be	<0,2	<0,2
Ag	0,5	1
TiO_2	370	270

Les minéraux mineurs sont l'hématite, le mica et deux phases cristallines que nous avons essayé de déterminer.

La première phase correspond, d'après son diagramme de rayons X, à un fluorure d'aluminium hydraté ; la fiche A.S.T.M. 18-24 donne la formule suivante : $Al\ F_{1,65}\ (OH)_{1,35}\ (H_2O)_{0,375}$

Diagramme de rayons X

Phase 1		Fiche 18-24	
I	d	d	I
F	5,68	5,70	100
F	2,96	2,979	50
m	2,85	2,841	20
f	1,89	1,893	20
f	1,74	1,737	25

Cette phase est détruite par chauffage à 550°C, ce qui est normal pour un hydrate, ou par le traitement sodique avec NaOH/2N, ce qui est encore logique, de nombreux composés à base d'aluminium étant sensibles à l'attaque sodique.

La deuxième phase n'a pu être identifiée du fait que trois raies spécifiques, seulement ont été relevées.

f	:	9,10 Å
m	:	2,80 Å
f	:	2,045Å

Cette substance est également détruite, soit par le chauffage à 550°C soit par le traitement sodique.

Remarque : La première phase, celle qui correspond sans doute à un fluorure d'aluminium a été retrouvée à Peygros dans un pisolithe emballé dans une argile flint, ainsi que dans des bauxites et argilites des B.du Rh. (Jouques, Meyrargues).

Il est possible qu'elle soit due à une attaque de la kaolinite ou de la boehmite par des eaux chargées de fluor. Un phénomène du même ordre se produit au cours de la fossilisation des ossements dont le phosphate s'enrichit d'ions fluor.

Dans la figure III-22 on peut comparer le diagramme de rayon X de la boehmite feuilletée avec celui d'une boehmite pure de synthèse (boehmite n°4 de la Société Rhône-Progil).

III-4-2-1-5-3. - *Comparaison des deux types de transition.*

III-4-2-1-5-3-1. *Minéralogie :*

La figure III-17 représente un schéma comparatif des deux types de transition.

- quand le mur est sub-horizontal, la bauxite repose sur un matelas d'argile contenant des matières organiques et de la goethite.

- quand le mur est accidenté de bosses, la transition est plus compliquée ; si l'on élimine les variations de détail, on peut dire que la séquence type est, dans l'ordre stratigraphique :

. bauxite
. argile sans matière organique ni fer
. mondmilch
. pellicule de manganèse
. mur

Ainsi lorsque le mur est en bosses, la transition présente les particularités suivantes :

1 - absence de matière organique et de fer dans l'argile.

2 - altération du calcaire.

3 - présence d'un film de manganèse.

Ces faits seraient difficiles à expliquer si l'on admet pas qu'il s'agit de phénomènes épigénétiques, d'une karstification postérieure au dépôt de la bauxite.

III-4-2-1-5-3-2. *Interprétation* :

a) Origine de l'argile :

Les zones à mur sub-horizontal et celles à mur en bosses sont souvent très proches (quelques mètres). On peut donc supposer qu'il s'agit à l'origine d'une même argile, qui aurait subi localement des attaques conduisant à la destruction du fer et des matières organiques.

Il est possible d'aller plus loin et de penser que ce sont des argiles de décalcification.

Comme on le voit sur la figure III-18, il y a une grande similitude entre les argiles reposant sur le mur et celles qui proviennent de la décalcification lente du mur.

Dans le résidu insoluble du calcaire, le quartz est plus grossièrement cristallisé que dans les argiles surmontant le mur (taille de l'ordre du mm dans le mur, du µ dans les argiles ci-dessus) ; mais un simple transport horizontal a pu suffire à éliminer (par décantation) la fraction la plus grosse. De ce fait, il est difficile de penser que ces argiles se soient formées par karstification du mur, après le dépôt de la bauxite.

En ce qui concerne l'illite, bien qu'on ne dispose pas de comparaison au point de vue cristallinité, on peut penser qu'elle provient du stock hérité du mur.

Quant à la kaolinite, en l'absence de matière organique, l'indice de cristallinité est le même pour les deux formations argileuses.

Remarque 1 : Tous ces arguments ne prouvent pas d'une manière irréfutable que l'argile de la zone de transition provient de la décalcification du calcaire bathonien du mur. Ils montrent simplement que cela est vraisemblable et probable, tout en n'éliminant pas d'autre source possible du matériel argileux.

Remarque 2 : Dans ces argiles, il y a une corrélation entre la teneur en matière organique et la cristallinité de la kaolinite ; il semble que cela soit dû, comme le suggère Oppitz (1958), à une désorganisation, par des matières organiques, de la régularité des feuillets ; cet auteur avait constaté, en effet, une diminution de l'intensité des raies de la kaolinite par suite de l'adjonction de liège, de tourbe ou d'humus.

b) Karstification :

Il est logique de penser qu'elle est due à une circulation d'eau à travers la masse de bauxite plus ou moins fissurée.

Cette circulation est attestée par le remplissage de fissures par de la calcite gélatineuse, par la présence de fluorure d'aluminium et par la pénétration du manganèse dans le mur.

C'est elle qui est certainement responsable de l'élimination du fer et des matières organiques.

On peut supposer une percolation d'humus par des eaux ; l'apport de matières organiques permet la complexation du fer et, par conséquent, sa solubilisation.

Après cette déferrification, il a suffit de conditions légèrement oxydantes (milieu aéré par exemple) pour éliminer les matières organiques restantes.

Le lessivage a laissé comme témoin le mondmilch et la pellicule manganésifère.

Remarque 1 : Une mobilisation du fer, sans solubilisation peut être aussi envisagée d'après Nalovic et al. (1973) qui ont montré le rôle d'une faible teneur en quartz dans la formation de phases silico-ferriques.

Remarque 2 : Pour la destruction des matières organiques, l'altération du calcaire, et la formation des croûtes de manganèse, on peut également penser à l'action bien connue de micro-organismes.

Remarque 3 : Le dépôt de manganèse n'est pas limité au contact mur-bauxite puisqu'on l'a trouvé dans les remplissages karstiques de calcaires rognaciens (Masse, 1971) ou des dolomies kimméridgiennes (Périnet et al., 1972).

III-4-2-1-5-4. *Conclusion concernant le contact mur-bauxite :*

La présence d'un matelas d'argile entre le mur et la bauxite est un phénomène bien connu, signalé, en particulier, par Roch en 1959 et l'on admet généralement qu'il s'agit d'argiles de décalcification.

Par contre, la karstification, en ce qui concerne sa chronologie relative, est encore l'objet de contreverses : est-elle antérieure, contemporaine ou postérieure à la formation de la bauxite ?

Nous ne voulons pas examiner d'une manière exhaustive, tous les travaux sur cette question. Disons simplement que, pour de Lapparent (1930), il y a contemporanéité ; cette idée a été longuement développée par Bonte (1963 et 1965).

Mais en 1965, Combes, bénéficiant d'une observation exceptionnelle, met en évidence près de Foix (Ariège) une karstification postérieure à la formation de la bauxite. Alors que, normalement, la bauxite est comprise entre un mur de dolomie jurassique et un toit de calcaire urgonien, cet auteur constate que, à la suite du renversement brutal d'un flanc synclinal, c'est l'Urgonien qui semble être le mur et le Jurassique le toit.

Or, ce "mur" urgonien est fortement karstifié, ce karst s'est donc développé postérieurement à la formation de la bauxite.

Par ailleurs, Combes constate la présence d'une poudre carbonatée, résidu d'altération du mur, c'est ce que nous avons constaté à Peygros et que nous avons appelé "mondmilch" (Périnet et al., 1967).

Signalons enfin, que Nicolas (1969) a également observé des karstifications postérieures au dépôt de la bauxite.

Résumé :

1) Le calcaire du mur, au contact de la bauxite est, soit sub-horizontal et sans modelé sensible, soit profondément karstifié.
2) Cette karstification est postérieure au dépôt de la bauxite, se produisant, sans doute, localement, là où la surface générale sub-horizontale présentait, à l'origine de légères ondulations.
3) L'effet de la karstification ne s'est pas limitée au modelé en bosses de cette surface plane ("plateure" comme disent les mineurs), elle est, également responsable des phénomènes suivants :
   - élimination du fer et des matières organiques des argiles de décalcification.
   - formation de mondmilch.

- dépôt de manganèse et accessoirement de fluorure d'aluminium.

III-4-2-1-6. - La bauxite inférieure :

Elle est très hétérogène, de faciès bréchique ; elle contient des morceaux anguleux de bauxite, de couleur variée, blanc, rouge, marron. Des granules d'hématite presque noire sont entourés de fines couches de boehmite ou de goethite.

- La kaolinite est toujours présente et atteint parfois une teneur voisine de 50 %. Elle est mal cristallisée (i = 0,85).

- L'hématite, mal cristallisée, contient de l'alumine substituée, entre 7 et 10 %. Elle doit avoir une texture lamellaire car on observe généralement un renforcement des plans (h.k.o), analogue à celui qui a été signalé par Mme Biais pour l'hématite de roches latéritiques (Janot et al., 1971).

- La goethite contient également de l'alumine dans son réseau, 5 % en moyenne.

- La boehmite est toujours bien cristallisée, avec des cristallites de l'ordre du µ, d'après la largeur des raies du diffractogramme : sur la figure III-23 nous avons représenté la boehmite de Peygros et quatre boehmite synthétiques de la société Rhône-Progil, dont les cristallites ont, en moyenne, les dimensions suivantes, d'après les microscopies électroniques :

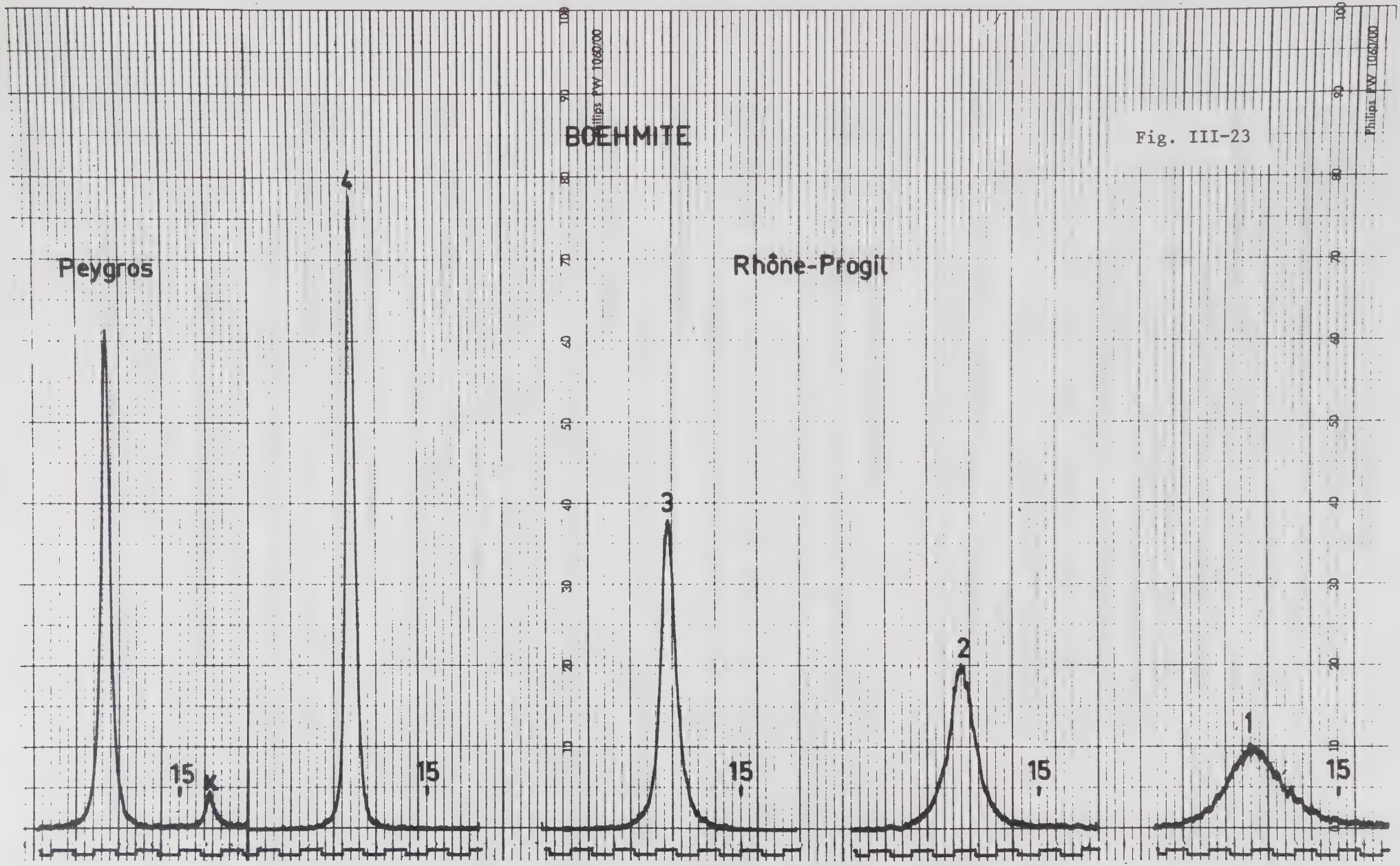
boehmite	taille en µ
1	0,1 x 0,01 (fibres)
2	0,05
3	0,2
4	0,5 à 1

- Les minéraux mineurs : anatase, rutile et mica sont partout présents.

- Quant à la matière organique et les composés soufrés, ils sont en très faible teneur, avec les moyennes suivantes :

C = 0,18 %

S = 0,008 %



Au point de vue cristallinité la boehmite de Peygros correspond à la boehmite n°4 de Rhône-Progil, la mieux cristallisée.

III-4-2-1-7. Bauxite médiane :

Elle est massive, relativement homogène, généralement oolithique, mais contient souvent des galets. C'est cette partie du profil qui a fait l'objet des analyses les plus complètes.

III-4-2-1-7-1. - *Analyse aux rayons X* :

La teneur moyenne en kaolinite est entre 15 et 18 % mais, souvent, elle tombe à zéro, dans certaines zones. La cristallinité (quand elle est mesurable) est toujours médiocre (i = 0,85).

- La boehmite et l'hématite ont les mêmes caractéristiques que dans la bauxite inférieure.

- L'anatase et le rutile sont visibles sur les diagrammes de l'échantillon brut.

- Par contre, goethite et mica, en teneur très faible ne peuvent être décelés qu'après attaque sodique.

D'ailleurs, nous avons constaté que, lorsque la teneur en kaolinite était inférieure à 15 % on ne pouvait plus détecter de mica.

III-4-2-1-7-2. - *Analyses chimiques* :

Un grand nombre d'analyses chimiques ont été effectuées, qu'il serait fastidieux de reproduire ; nous en mentionnons deux seulement, l'une correspondant au cas le plus courant, l'autre, au cas moins fréquent d'une très faible teneur en kaolinite.

Analyse du laboratoire de Géologie appliquée - Paris :

	Peygros - D	Peygros n°4
P.F.	12,30	10,60
SiO_2	0,24	7,08
Al_2O_3	62,25	53,38
Fe_2O_3	21,34	26,05
TiO_2	2,21	2,30
CaO	0,11	0,10
MgO	0,22	0,10
Na_2O	0,10	0,10
K_2O	0,40	0,15
	99,17	99,66

On peut déduire la composition minérale :

Minéral	Peygros D	Peygros n°4
Kaolinite	0,5 %	15 %
Boehmite	73 %	56 %
Hématite	21 %	26 %
Anatase + Rutile	2,2 %	2,3 %

Vu la précision des analyses, ces chiffres ne tiennent pas compte de l'alumine substituée dans l'hématite.

III-4-2-1-7-3. - *Analyse des éléments en trace* :

Nous donnons ci-dessous, deux résultats concernant l'échantillon Peygros n°4 et un échantillon de composition similaire, provenant du même gisement (Blanquette,n°7). Ces déterminations ont été faites au quantomètre, par le B.R.G.M., (en p.p.m).

Ech.	B	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	Ga	Y	Yb
4	20	330	310	345	24	133	9	20	120	155	72	112	17
7	20	355	315	330	37	100	38	20	110	115	64	31	17

A titre de comparaison on peut citer les chiffres trouvés par Nicolas et al. (1969), pour la bauxite du synclinal Val-Vins.

V	Cr	MnO_2	Co	Ni	Pb	Ga
100-250	100-250	300	0-5	10-25	10-25	25-50

Les teneurs des éléments en trace sont donc du même ordre de grandeur, sauf qu'à Peygros, Co, Ni et Pb semblent relativement plus abondants.

Remarque 1 : Si on compare la composition des croûtes manganésifères sur le mur à celle de la bauxite on peut constater une énorme concentration relative du manganèse et, dans une moindre mesure, du cobalt, nickel et chrome.

Cela laisse supposer que la bauxite n'est pas la roche mère de ce manganèse et qu'il s'agit, comme nous l'avons dit précédemment, d'un phénomène karstique général, débordant le cadre des bauxites.

Remarque 2 : Ces surconcentrations métalliques à la base des profils ont été signalées entre autres par Valeton (1966), à Combecave, par Nicolas (1969) dans le synclinal Val-Vins.

III-4-2-1-7-4. - *Mesure de surface B.E.T. :*

Ces mesures ont été faites dans le cadre d'une étude sur la décantation de bauxites se produisant au cours de leur traitement industriel. Les fabricants constatent parfois, qu'à la suite de l'attaque sodique, le résidu se dépose à une vitesse très lente, qui perturbe le rendement de l'usine. A titre d'exemple les bauxites de Peygros 4 et Blanquette 7 qui ont, comme on vient de le voir, une composition minéralogique et un cortège de traces très similaires, se comportent très différemment lors de l'attaque sodique.

Ainsi, après autoclavation 1/4 d'heure à 240°C, la hauteur du liquide clair est de 133 mm après 5 minutes pour Peygros 4, ce qui est très correct et seulement 10 mm pour blanquette 7, ce qui est désastreux.

Toutes les caractéristiques minéralogiques étant sensiblement identiques (alumine substituée de l'hématite, cristallinité de la boehmite ou de la kaolinite) nous avons pensé à des mesures de surface.

Elles ont été exécutées au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et ont donné des résultats très similaires, avec des chiffres allant de 15,6 à 23, 1 m^2/g, avec une moyenne de 20 m^2/g et cela sans aucune corrélation avec la capacité de décantation.

Finalement, le problème qui a été résolu par des moyens technologiques, ne l'est pas, au point de vue scientifique.

III-4-2-1-7-5. - Conclusions :

Malgré un aspect un peu hétérogène la composition moyenne de la bauxite médiane varie très peu ; le fait essentiel est que la teneur en kaolinite est toujours inférieure à 15 %. Les caractéristiques minéralogiques sont pratiquement les mêmes que celles de la bauxite inférieure. A signaler l'absence de carbone et de soufre.

III-4-2-1-8. - Bauxite supérieure :

III-4-2-1-8.1 - *Bauxite conglomératique :*

C'est une formation très hétérogène ; les oolithes semblent disparaître vers le sommet, et la bauxite présente un aspect général

de conglomérat, dont les grains rouges foncés, de taille voisine de 1 cm sont noyés dans une matrice plus claire.

Les granules ont une composition minéralogique assez variable, dont la moyenne s'établit ainsi :

kaolinite .... 20 %
boehmite ..... 42 %
hématite ..... 34 %

c'est donc un matériel déjà difficilement exploitable du fait de sa teneur en kaolinite.

Par ailleurs, ce qui rend cette formation inutilisable, c'est l'agravation, si l'on peut dire, de la composition chimique, en ce qui concerne la matrice. Les teneurs moyennes y sont, en effet, voisines de:

kaolinite ..... 50 %
boehmite ..... 30 %
hématite ..... 15 %

Les caractéristiques minéralogiques sont semblables à celles des bauxites inférieures :

- présence d'anatase, de rutile, d'illite, de goethite.
- médiocre cristallinité de la kaolinite.
- hématite avec 8 à 10 % d'alumine substituée.

La goethite est en teneur trop faible pour pouvoir mesurer son taux d'aluminium.

Par ailleurs, le carbone et le soufre sont pratiquement indosables.

III-4-2-1-8-2. - *Bauxites remaniées* :

Dans le haut de la formation on note souvent la présence de zones extrêmement hétérogènes où un matériel bauxitique de couleur variée, gris, marron, verdâtre semble s'être effondré à la faveur de diaclases.

On y trouve un peu de matière organique et de produits soufrés (C = 0,34 % S = 0,92 %)

L'analyse chimique par le Service Minéralogique du C.E.A. a donné les résultats suivants :

P.F.	10,76
SiO_2	28,66
Al_2O_3	35,26
Fe_2O_3	19,24
FeO	0,25
TiO_2	1,08
CaO	0,98
MgO	0,64
Na_2O	0,08
MnO	0
P_2O_5	0
TOTAL	97,10

La détermination des traces (en p.p.m.) par le même service (par activation neutronique) conduit à :

Pb	Ni	Cr	V	Mo	Be	Ag	B	
120	90	180	280	15	3	1	16	
Sn	Zr	Cu	Zn	Ga	Sc	Ta	Co	Th
10	240	10	42	45	49	3,0	15	80

Donc, au point de vue traces, on n'y voit pas de différences nettes avec la bauxite médiane.

- Par contre, la composition minéralogique correspond à celle d'une mauvaise bauxite, totalement inexploitable (argile bauxitique) :

kaolinite ... 62 %
boehmite .... 13 %
hématite .... 19 %
Anatase + rutile . 1 %

Le titane est en faible teneur ce qui est logique puisqu'il y a peu de boehmite.

Pour l'échantillon de teinte verdâtre, l'analyse chimique (exécutée par le laboratoire de Géologie appliquée - Paris) révèle une faible teneur en fer.

P.F.	13,47
SiO_2	22,80
Al_2O_3	50,60
Fe_2O_3	4,80
TiO_2	2,69
CaO	0,20
MgO	0,10
Na_2O	0,10
K_2O	0,01
TOTAL	94,56

La formule minéralogique correspondante est :

kaolinite .... 49 %
boehmite ..... 37 %
hématite ..... 5 %
Anatase + rutile . 2,7 %

En résumé : La bauxite supérieure est d'aussi mauvaise qualité que la bauxite inférieure, avec des caractéristiques minéralogiques très voisines.

Elles s'en distingue surtout par son hétérogénéité due essentiellement à un remaniement par suite de tassements dans la masse du minerai.

III-4-2-1-9. - Contact avec le toit :

La zone de contact de la bauxite supérieure avec le toit valdo-fuvélien est souvent constituée par des kaolins d'aspect mielleux, à cassure conchoïdale comme celle des argiles flint ; tout cela, bien sûr, dans les zones où le chevauchement n'a pas raboté le toit et en même temps une partie de la bauxite.

Ces kaolins présentent des caractéristiques très particulières : par leur manque de plasticité, ils se rapprochent du flint (Halm, 1949, 1951), par contre ils s'en éloignent beaucoup, par leur état cristallin (Périnet, 1964). Leur faible cristallinité (i = 0,65) est peut être liée à la présence de matière organique. Des analyses de carbone et de soufre ont donné les chiffres suivants :

Echantillons	C%	S%
Kaolin gris	0,76	0,04
Kaolin rose	0,24	0,03
kaolin jaune	0,50	0,02

Ces kaolins contiennent tous de l'anatase et du rutile et une teneur appréciable en mica (visible, sans traitement préalable).

Leur manque de plasticité n'est pas aussi marqué que pour les flints, ainsi que le montre un essai rudimentaire : si l'on trempe dans des béchers contenant de l'eau, des gros fragments de :

kaolin de Zettlitz
flint d'Ollières
kaolin de Peygros

on constate que le kaolin, bien connu, de Zettlitz s'est complètement délité, formant une pâte onctueuse tandis que, même au bout de 10 jours, le flint d'Ollières s'est simplement fragmenté en blocs durs supérieurs à 1 cm^3. Quant au kaolin de Peygros, la fragmentation a été un peu plus poussée puisque l'on obtient des éclats de 5 à 10 mm^3.

La plasticité n'est pas liée à l'état cristallin puisque le kaolin de Zettlitz est nettement mieux cristallisé que celui de Peygros, mais un peu moins que le flint d'Ollières.

A signaler d'ailleurs que nous avons trouvé à Combecave un flint parfaitement blanc encore mieux cristallisé que celui d'Ollières.

III-4-2-1-9-1. - *Diaclase :*

Ces kaolins que l'on pourrait appeler "pseudo-flint" ne sont pas cantonnés à la limite supérieure de la bauxite ; ils remplissent des diaclases dans la masse de la bauxite ; dans quelques zones ils parviennent jusqu'au mur.

Certains de ces kaolins, parfaitement noirs, ressemblent à du jais et sont particulièrement mal cristallisés (i = 0,65, voir fig. II-6) ; ils contiennent 10 % de boehmite, des traces d'illite, de chlorite et d'anatase. Leur teneur en matière organique et produits soufrés est relativement forte (C = 0,7 % S = 0,8 %).

On y trouve d'ailleurs des nodules ternes de pyrite mal cristallisée recouvertes de monocristaux de pyrite brillante.

Ces kaolins qui remplissent les diaclases emprisonnent souvent des morceaux de bauxite.

Sur la figure III-24 nous avons représenté, à la partie supérieure, un bloc de kaolin contenant de petits fragments de bauxite de l'ordre de 2 à 3 mm, et au-dessous, la micrographie d'un gros fragment de bauxite (2 cm) avec le kaolin qui l'emballe.

Cette bauxite hétérogène présente de nombreux oolithes de faible taille (0,2 à 0,4 mm).

Les gros granules marron foncé sont constitués de mauvaise bauxite :

boehmite 40 %
kaolinite 20 % } avec traces d'anatase, de goethite et de mica.
hématite 35 %

- Les parties marron clair correspondent au contraire à une bonne bauxite :

boehmite 75 %
kaolinite 15 % } avec fortes traces de goethite et anatase
hématite 5 %

- le mica est douteux

Le pseudo-flint (grande zone claire à gauche, sur la photo) contient des traces de boehmite, une quantité relativement importante de mica et pas de fer.

On voit une ligne noire ayant vaguement la forme d'un triangle et correspondant à une surface d'arrachement : c'est la zone de contact du kaolin et de la bauxite qu'il a entraînée.

III-4-2-1-9-2. - *Genèse des kaolins du toit* :

Nous avions émis l'hypothèse que ces kaolins faisaient partie génétiquement de la bauxite, à la suite d'une altération chimique de cette même bauxite ; la présence d'un milieu lacustre réducteur et acide aurait provoqué la néoformation de kaolins mal cristallisés (Périnet, 1964).

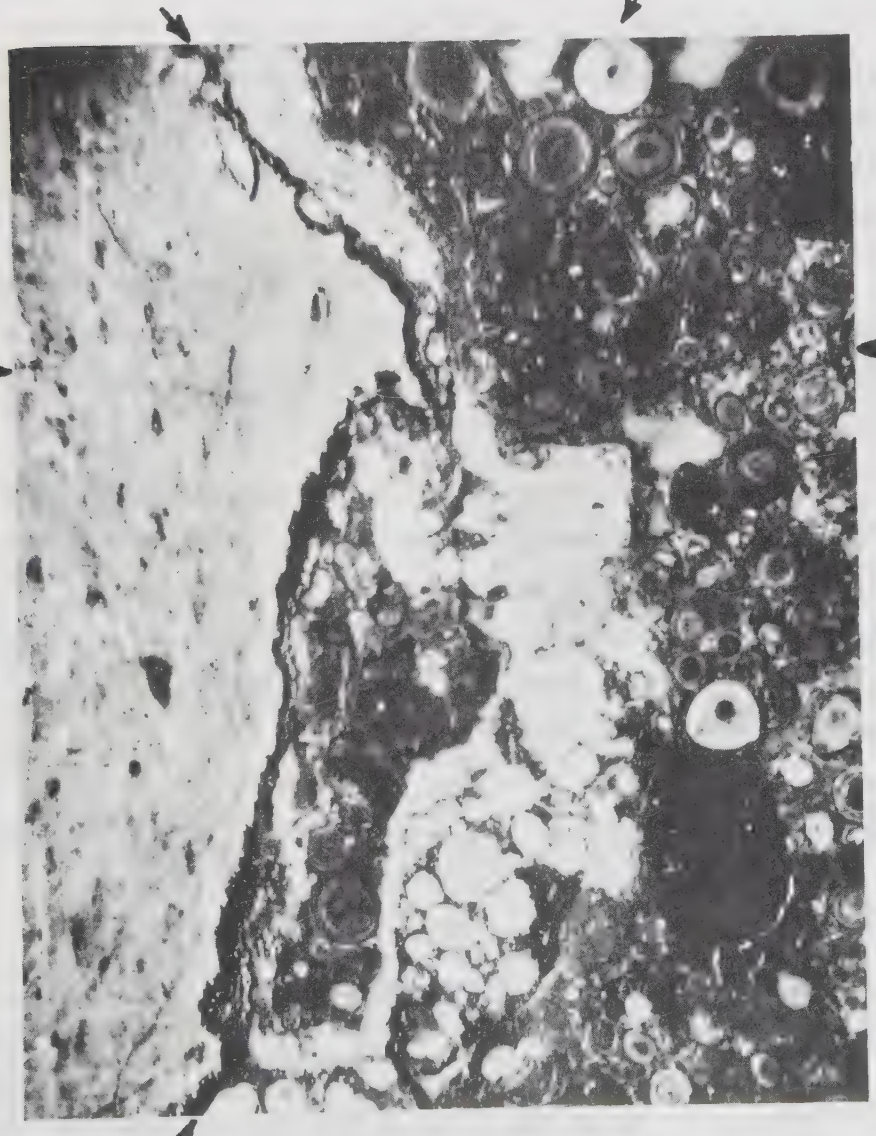
Cette idée a été reprise et développée longuement par Nicolas et ses collaborateurs (1966, 1967, 1969), qui ont montré qu'il s'agissait d'un phénomène général dans le Var, lorsque le toit était gréseux : "la bauxite est resilicifiée et transformée en argile flint kaolinique sous l'influence de solutions enrichies en silice au contact des formations gréso-sableuses du Valdo-Fuvélien".

PEYGROS PSEUDO-FLINT

× 2

Bloc de pseudo-flint emprisonnant de petits fragments de bauxite

Détails d'un contact (surface d'arrachement)



× 25

Fig. III-24

C'est aussi l'idée de Bardossy (1966) qui explique de la même manière la présence "des argiles réfractaires kaoliniques" à Ollières.

- Quant à Esterle (1966) il propose, pour expliquer la formation des flints d'Ollières plusieurs solutions :

. mobilisation des oxydes de fer d'argiles kaoliniques et ferrugineuses.

. néoformation de kaolinite dans un milieu réducteur et acide (marécages), avec apport de silice par les eaux superficielles.

A Peygros le problème paraît plus complexe car il s'agit d'un kaolin mal cristallisé et contenant des matières organiques. A quoi est dû ce mauvais état cristallin ? Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

1 - Désorientation par les matières organiques (Oppitz, 1958) comme nous l'avions déjà proposé pour les argiles molles où la corrélation était nette entre l'indice i et la teneur en carbone. Mais dans le cas présent, il y a moins de matière organique et le défaut de cristallinité est plus accusé.

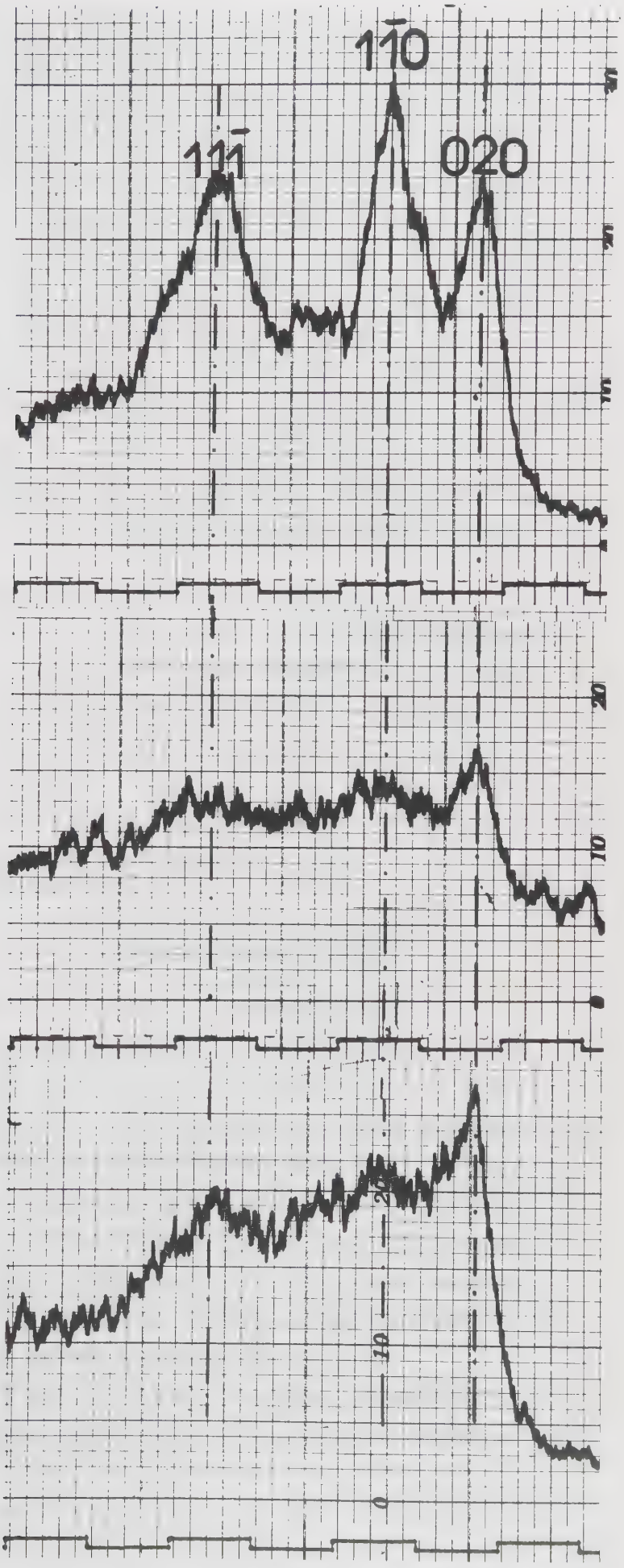
2 - Altération cristallographique par broyage (Legrand et Nicolas, 1960). Cette cause est peu probable car les perturbations ne sont décelables que lors d'un broyage drastique à sec, ce qui est difficile à imaginer dans un milieu fluvio-lacustre.

3 - Désordre réticulaire dû à des compressions (Range et Weiss 1969). Nous avons effectivement obtenu un kaolin désordonné en comprimant à 5 kilobars du kaolin de St Aigulin, avec une presse hydraulique (voir fig.III-25). Ces essais avaient été effectués pour tenter d'expliquer l'état cristallin particulièrement mauvais de la kaolinite présente dans certaines bauxites.

Il s'agissait de bauxites provenant de la charnière du dressant de Peygros (zones ND6 et E6, figure III-12) et qui décantaient mal lors de l'attaque sodique.

Remarque : C'est justement dans cette charnière que nous avons pu mettre en évidence une faible teneur en diaspore, minéral dont la présence semble liée, d'après la littérature, à des actions mécaniques. Pour ces bauxites, du moins celles qui étaient du côté du toit (zone comprimée de la charnière du dressant), cette explication pouvait se justifier mais, dans le cas des pseudo-flints, il paraît difficile d'imaginer de telles pressions.

KAOLIN COMPRIMÉ



Désordre réticulaire provoqué par des compressions avec une presse hydraulique

Fig. III-25

4 - Altération chimique par un milieu agressif : Oberlin et Tchoubar ont montré qu'il était possible d'altérer des kaolins, soit par des solutions magnésiennes (1958), soit par des solutions acides (1960), ces expériences ayant pour but d'expliquer la présence simultanée de kaolin bien cristallisé et de fireclay, dans le Sahara.

Cette hypothèse paraît la plus vraisemblable, car il est logique de supposer l'installation, sur la formation bauxitique, d'étangs saumâtres ou à milieu acide.

Ce dernier milieu expliquerait en outre la déferrification de la bauxite, les flints ne contenant plus que des traces de fer.

Par ailleurs, ces effondrements et tassements que nous avons observés dans la bauxite de Peygros ont également été signalés et étudiés systématiquement, dans le Var, par Nicolas (1969) et ses élèves, Esterle (1966) et Lecolle (1967).

En résumé : La zone de contact avec le toit est essentiellement kaolinique ; il s'agit de kaolins gris et noirs, non plastiques mais très mal cristallisés. C'est pour cette raison que nous proposons de les appeler "pseudo-flints". Leur genèse s'explique par une déferrification et une résilicification de la zone supérieure des bauxites.

III-4-2-1-10. - Le toit :

III-4-2-1-10-1. - *Minéralogie* :

Remarque préliminaire.

Comme on peut le voir sur le schéma géologique (fig.III-7) et sur les coupes (fig.III-8-9-11) la majeure partie de la surface bauxitique est recouverte par les calcaires et les marnes du Rhétien-Hettangien. Le vrai toit Valdo-Fuvélien a été partie raboté, disparaissant plus ou moins complètement, avec une puissance résiduelle de 0 à 50 m environ, alors qu'elle devait être de l'ordre de 100 m avant le chevauchement. Il faut noter, par ailleurs, qu'à Peygros les faciès du Valdo-Fuvélien sont particulièrement détritiques du fait, sans doute, de la proximité de la bordure du bassin.

Mais ce toit siliceux est resté longtemps en place puisqu'il a été arraché, au plus tôt à la fin de l'Eocène ; il a donc pu fournir la silice nécessaire à la résilicification des bauxites supérieures.

Comme nous l'avons dit précédemment les prélèvements ont concerné une ancienne carrière, au lieu dit "La Ferme" où l'on voit effectivement une ruine sise sur le toit de la bauxite.

On y trouve le mur bathonien avec ses grosses bosses.

Le passage au toit est assez varié, mais dans le dernier mètre de la formation bauxitique, le grain de la bauxite devient systématiquement plus fin et le matériau, aphanitique, présente un aspect de nougat avec des zones rouges coexistant avec des zones gris clair.

Ce nougat ne contient plus de boehmite et correspond au pseudo-flint, c'est-à-dire à un kaolin non plastique et mal cristallisé; les rayons X permettent d'y déceler des traces de mica et de chlorite, ainsi que de l'anatase (après traitement thermique à 550°C).

Dans les zones rouges, il s'y ajoute de l'hématite.

Il s'agit donc bien d'un kaolin résultant d'une resilicification de la bauxite.

Le toit proprement dit présente une texture hétérogène avec des variations latérales, mais on observe une séquence fréquente qui peut être ainsi décrite, suivant l'ordre stratigraphique :

Epaisseur	Couche
1,50 m	grès jaune fin
0,50 m	grès blanc fin
0,80 m	argile plastique noire
1,00 m	grès jaune grossier
masse de la bauxite	

- Grès jaune de base. Il correspond sans doute à des arrivées torrentielles ; c'est une sorte de conglomérat, avec des fragments quartzeux de 1 à 10 mm (les plus petits arrondis, les plus gros à peine émoussés) et des morceaux de mauvaise bauxite de toute taille (entre 1 et 30 mm) ; la bauxite est qualifiée de mauvaise car la boehmite y est absente.

Le ciment de ces grès a une composition assez constante, à savoir : quartz + feldspath + mica + kaolinite.

Dans certaines zones, à la base des grès, on peut apercevoir un horizon rubéfié, d'environ 2 cm d'épaisseur, ressemblant à de la tourbe par sa couleur et sa légèreté. Il surmonte directement de la boehmite déferrifiée qui remplace localement du pseudo-flint.

Il s'agit en réalité d'une substance dépourvue de matière organique composée, d'après les rayons X, d'un mélange de todorokite et de kaolinite avec traces d'hématite.

Par ailleurs, dans ce grès grossier de base on peut noter la présence de passées de marne compacte, constituée, d'après les rayons X de kaolinite, de boehmite, d'anatase, de rutile, avec des traces de quartz.

Ces déterminations minéralogiques ont été confirmées par des analyses élémentaires (analyse chimique, éléments en trace) effectuées par le C.E.A. et portant sur les trois échantillons :

A : grès (ciment) ; B : marne compacte ; C : "tourbe".

En particulier, l'importance des traces de chrome et vanadium prouve la présence d'éléments bauxitiques.

- Argile noire. Elle est plastique, contrairement aux flints;: d'après les rayons X, il s'agit de kaolinite avec des traces de quartz, de mica et de goethite. Cette kaolinite est très mal cristallisée, beaucoup plus mal que les pseudo-flints ; elle peut être assimilée à un fire-clay (voir fig.III-26 qui représente le fire-clay E G T de la Société des Electrodes et Réfractaires "Savoie" et l'argile noire ; les deux kaolins étant débarrassés de leur quartz par sédimentation).

La μ - A T D révèle la présence de matières organiques et soufrées ; l'élargissement du pic exothermique vers 980°C confirme la faible cristallinité de la kaolinite.

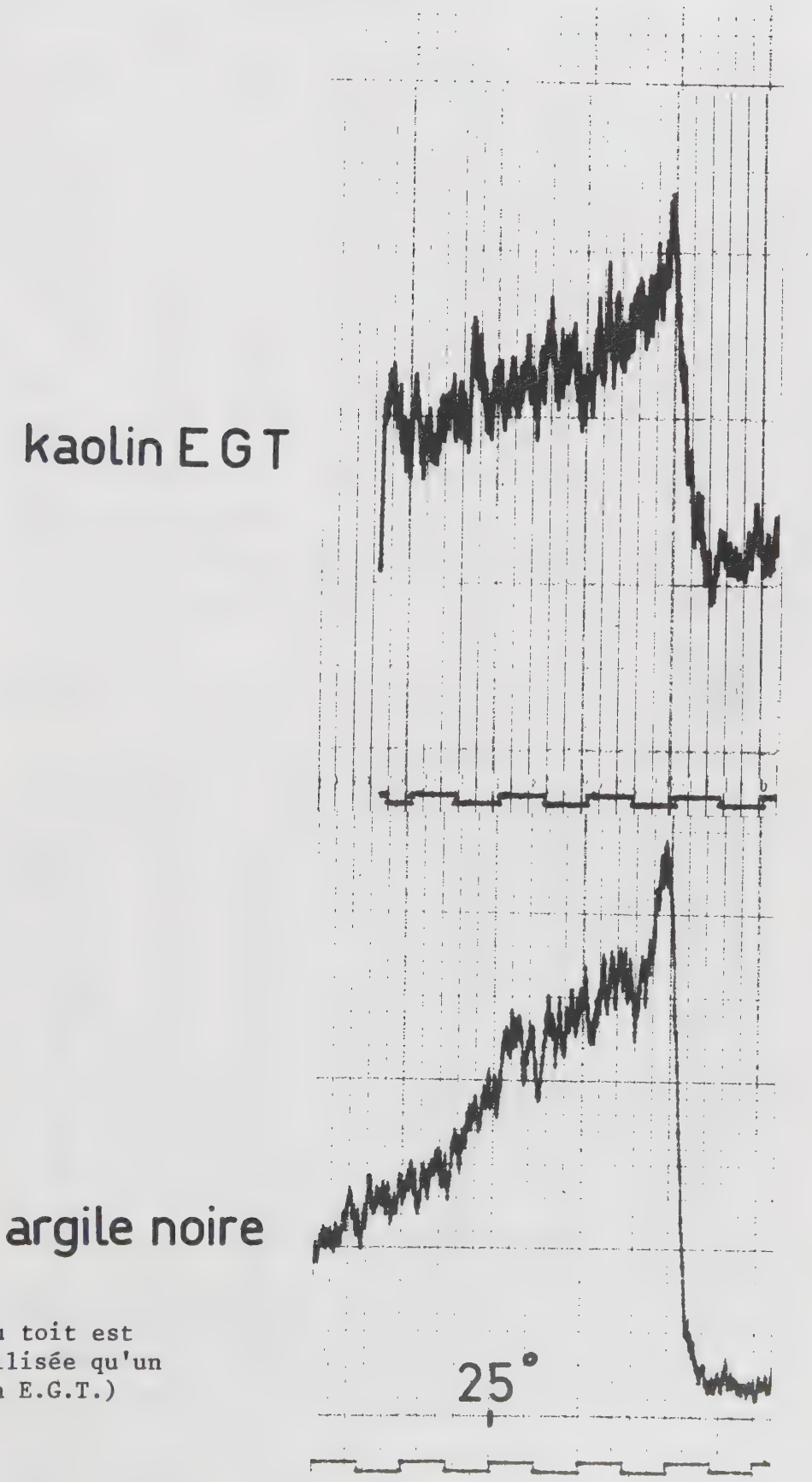
Cette argile noire correspond donc à un épisode lacustre, en milieu réducteur.

- Grès blanc. Il est en réalité gris très clair, compact, à grain fin, avec des paillettes de mica ; sa composition minéralogique est très proche de celle du ciment des grès jaunes et témoigne d'un dépôt dans des eaux calmes.

- Grès jaune supérieur. Il ressemble beaucoup au grès inférieur mais les grains sont beaucoup plus fins (les plus gros ont 1 mm). Ce qui paraît inattendu, c'est la présence, en pleine masse, de gros fragments de mauvaise bauxite, pouvant atteindre 3 cm.

Du fait de la finesse du grain de la matrice, ces gros éléments ne peuvent avoir été transportés par un courant violent.

KAOLINITE



L'argile noire du toit est aussi mal cristallisée qu'un fire-clay (kaolin E.G.T.)

Fig. III-26

ANALYSES CHIMIQUES			
	A grès	B marne	C "tourbe"
P.F	4,01	13,56	12,53
SiO_2	60,68	36,86	22,65
Al_2O_3	24,00	42,45	24,51
Fe_2O_3	1,03	0 ,87	24,91
FeO	0,07	0,28	0
CaO	1,54	0,44	1,54
MgO	0,70	0,48	1,00
Na_2O	0,30	0,12	0,10
K_2O	4,15	0,30	1,00
TiO_2	0,41	1,80	0,70
MnO	0	0	6,10
P_2O_5	0	0	0,13
H_2O	2,25	1,69	3,50

Eléménts en trace (en p.p.m) (activation neutronique - Spectrographie)			
	A grès	B marne	C "tourbe"
Pb	45	40	750
Ni	12	230	540
Cr	70	140	160
V	170	160	600
Mo	ND	ND	20
Be	3	3	5
Ag	1	1	5
B	11	20	10
Sn	5	15	ND
Zr	180	240	200
Cu	20	10	30
Zn	45	30	1400
Ga	9,0	40	30
Sc	8,4	36	74
Ta	5,1	5,0	0,8
Co	15	49	1580
Th	31	54	55

La seule explication plausible est qu'ils aient glissé de la formation bauxitique supérieure dont ils ont, d'ailleurs, la même composition minéralogique (kaolinite + hématite).

Cela implique l'idée que la surface de la bauxite était loin d'être plane et que des zones émergeaient dans les lagunes qui recouvraient la majeure partie de la formation.

III-4-2-1-10-2. - *Conclusions* :

Le passage de la bauxite au toit est difficile à délimiter avec précision : la mauvaise bauxite (trop de kaolinite) passe insensiblement à un pseudo-flint (kaolin sans boehmite) et c'est au-dessus, que se dépose le grès, avec, localement des horizons à todorokite.

On peut envisager le schéma post-bauxitique suivant :

- La surface passablement bosselée de la bauxite subit l'action mécanique des intempéries ; il en résulte des fragments hétérogènes qui se mélangent aux sables arkosiques apportés par les torrents.
- Survient ensuite un épisode marécageux, et, en milieu réducteur, des vases kaoliniques se déposent.
- Les conditions de sédimentation changent à nouveau et des cours d'eau relativement calmes apportent des sables arkosiques fins.
- Finalement, un régime plus irrégulier apparaît, puisqu'il laisse, comme témoin, des marnes et des grès.

III-4-2-1-10-3. - *Le faux toit rhétien-hettangien* :

Comme nous l'avons déjà dit, il a été mis en place tardivement à la fin de l'Eocène, ou même, plus tard, à l'Oligocène, voire, au Miocène, rabotant le toit campanien et même la bauxite supérieure en plusieurs zones. Il s'agit de marnes et de dolomies d'une très mauvaises tenue mécanique puisque, en traçant leur galerie, les exploitants de la mine sont obligés de laisser au plafond, une couche de bauxite de 2 m d'épaisseur environ.

Les marnes rhétiennes de couleur vert pâle sont plastiques à l'état humide ; leur composition minéralogique est la suivante :

- illite + 20 % quartz + 4 % calcite + 5 % dolomite

L'illite est mal cristallisée puisque nous avons $n_a = 9,1$.

Le rapport A de l'intensité des plans (001 et 002) est égal à 3,8 , valeur éloignée de celle des argiles surmontant le mur ; la constitution chimique est donc nettement différente.

Quant aux dolomies hettangiennes, de couleur vert réséda, elles sont constituées essentiellement de dolomite ; la composition minérale est la suivante :

- dolomite 80% + calcite 5% + quartz 3% + illite + trace de kaolinite.

En résumé. Dans une zone réduite épargnée par le chevauchement de Peygros, les bauxites sont recouvertes par un toit valdo-fuvélien correspondant à une sédimentation détritique très hétérogène : grès arkosiques grossiers torrentiels, grès fins fluviatiles, vases lacustres.

Dans la zone de chevauchement de Peygros, le toit campanien est remplacé par un faux toit constitué essentiellement de marnes illitiques du Rhétien et de dolomies de l'Hettangien.

III-4-2-1-11. - Stratigraphie et minéralogie de l'ensemble du gisement :

Nous allons essayer de condenser les résultats de l'observation d'une part, de la minéralogie, d'autre part, afin d'obtenir une vision globale de Peygros.

III-4-2-1-11-1. - *La stratigraphie* :

- Le mur. C'est un calcaire bathonien constitué essentiellement de calcite, de quartz grossièrement cristallisé et d'une teneur très variable en dolomite.

Si l'on excepte le quartz, le résidu insoluble à l'attaque chlorhydrique représente environ 2 % du calcaire et se compose d'un mélange de kaolinite, d'illite, de goethite et de matière organique.

- La transition mur-bauxite. Le mur est, dans certaines zones, surmonté par une sorte de matelas d'argiles molles de composition assez voisine de celle du résidu insoluble du mur et il est probable qu'il s'agit d'argiles de décalcification.

Dans d'autres zones, sans doute du fait d'une karstification postérieure à la bauxite, le mur se présente sous forme de bosses ; le calcaire a été altéré superficiellement en mondmilch ; du manganèse s'est déposé ; les argiles ont perdu leur fer et leur matière organique.

- La bauxite proprement dite. Sa puissance maximale est d'une dizaine de mètres. La zone inférieure, très hétérogène, bréchique contient une trop forte teneur en kaolinite pour être exploitable. La partie médiane, massive, relativement homogène est généralement oolithique. La zone supérieure présente, à son tour, un aspect très hétérogène, conglomératique avec des indices de remaniement et la teneur en kaolinite devient forte.

- La transition bauxite-toit. Il n'y a pas vraiment de solution de continuité. La bauxite a tendance à devenir aphanitique, la kaolinite envahit toute la masse et même, à la faveur de diaclases, s'infiltre dans la masse bauxitique jusqu'au mur, sous la forme de pseudo-flint.

- Le toit. Le gisement est recouvert par les sédiments hétérogènes du fluvio-lacustre campanien (grès, marnes, argiles noires) dans les zones épargnées par le chevauchement. Dans les autres zones, les marnes et dolomies du Rhétien-Hettangien constituent un faux toit.

III-4-2-1-11-2. - *La minéralogie proprement dite :*

Avant de mentionner les caractéristiques des principaux minéraux, nous allons donner la liste de tout ce que nous avons pu identifier, à Peygros, dans la masse bauxitique proprement dite.

1 - L'alumine hydratée : la boehmite, minéral majeur
le diaspore, minéral très rare.

Remarque : La gibbsite n'a jamais été décelée.

2 - Les argiles : la kaolinite, minéral majeur,
l'illite , minéral mineur,
la chlorite, minéral très rare.

3 - Les oxydes de fer : l'hématite, minéral majeur,
la goethite, minéral mineur.

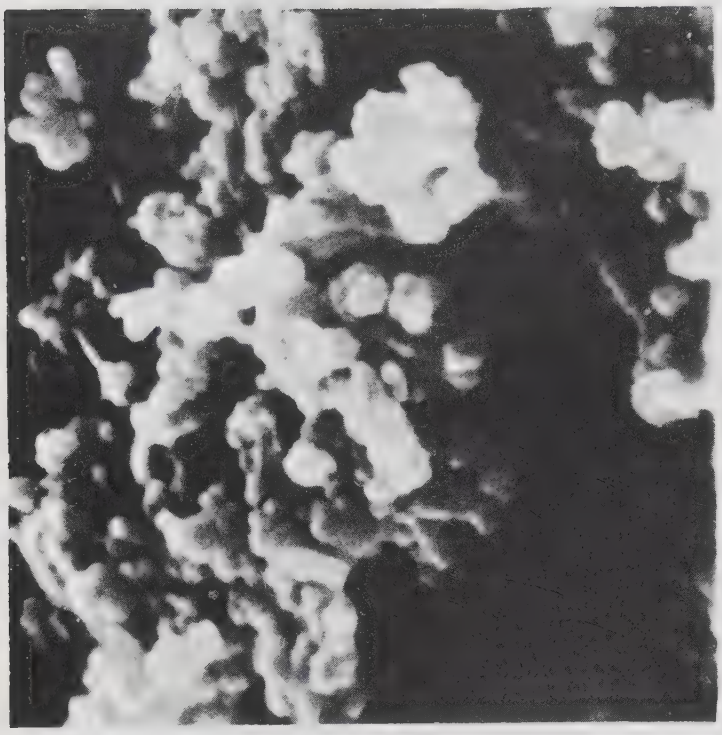
4 - Les oxydes de titane : l'anatase, minéral mineur mais présent partout.
le rutile, également mineur mais moins fréquent.

5 - Minéraux divers : La todorokite, la pyrite, un fluorure d'aluminium, tous mineurs.

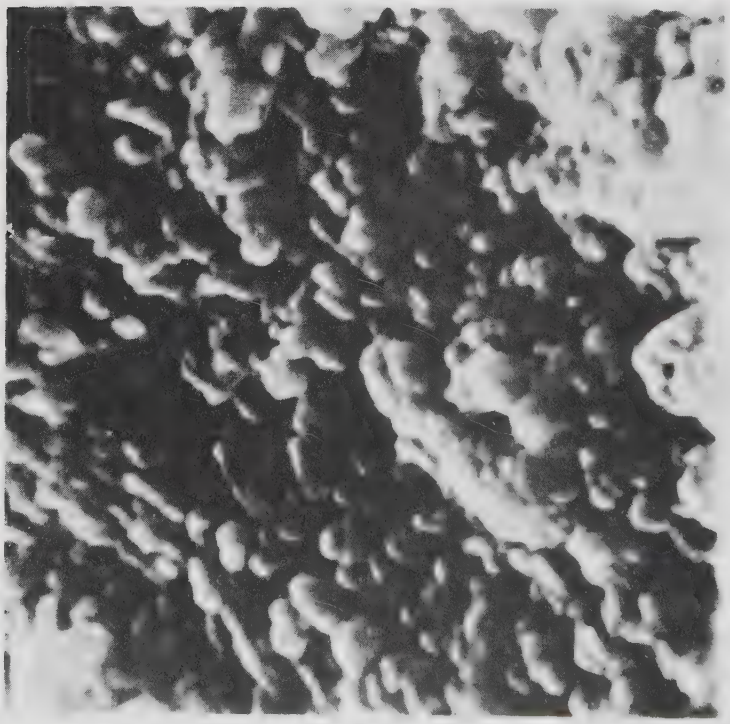
Nous mentionnerons successivement les minéraux majeurs, les mineurs, puis les traces.

M.E.B. boehmite

Fig. III-27



× 22 000



× 23 000

Les micrographies, prises avec un microscope électronique à balayage, montrent que la boehmite de Peygros se présente sous forme de granules sans forme particulière, avec une taille moyenne comprise entre 0,25 et 2,75 µ.

III-4-2-1-11-2-1. - *Les minéraux majeurs* :

La boehmite. Elle n'est vraiment abondante que dans la zone médiane, avec une teneur maximale de l'ordre de 75 %. Elle est toujours très pure et son diagramme de rayons X est identique à celui de la boehmite de synthèse. Elle est bien cristallisée, avec des cristallites de l'ordre du µ d'après les rayons X. Cela est confirmé par la microscopie électronique à balayage (M.E.B.).

D'après les micrographies de la figure III-27, prises à des grossissements comparables (22.000 et 23.000), on voit que la boehmite se présente en granules sans forme particulière, avec une répartition homogène et une taille moyenne comprise entre 0,25 et 0,75 µ.

Nous devons signaler que les micrographies au M.E.B. ont été réalisées par le laboratoire de Géologie du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

L'hématite. Elle est présente dans toute la masse de la bauxite avec une teneur moyenne de l'ordre de 20 %, sauf dans la zone supérieure localement déferrifiée.

Elle est mal cristallisée et contient toujours de l'alumine dans son réseau, entre 7 à 10 %. D'après les rayons X elle doit avoir une texture lamellaire. Effectivement, les micrographies en M.E.B. (voir figure III-28) montrent un faciès très particulier avec des empilements d'écailles. Le grossissement le plus fort (11.500) permet d'observer l'écaille élémentaire dont les dimensions moyennes sont 2 x 2 x 0,05 µ.

La kaolinite. Elle est également présente dans toute la masse de la bauxite avec des teneurs très variables, de l'ordre de 50 % dans les zones inférieures et supérieures, de 15 % dans la partie médiane.

Elle est toujours mal cristallisée. Son faciès n'a rien de particulier : les micrographies au M.E.B. (voir figure III-29) mettent en évidence des plaques rectangulaires parfois légèrement recourbées en gouttière, les dimensions les plus courantes étant : 2 x 1 x 0,1 µ.

Il faut signaler que, dans la zone supérieure de la bauxite, la kaolinite correspond à ce que nous avons appelé un pseudo-flint, c'est-à-dire à un kaolin dû à une résilicification de la bauxite ; c'est une phyllite encore plus mal cristallisée que celle de la bauxite proprement dite.

M.E.B. hématite

× 2300

× 11500

Les micrographies prises avec un microscope électronique à balayage montrent la texture lamellaire de l'hématite. Le grossissement le plus fort (photo du bas) permet d'observer l'écaille élémentaire de dimensions moyennes 2 x 2 x 0,05 µ.

M.E.B. kaolinite

× 11500

× 22000

Les micrographies prises avec un microscope électronique à balayage mettent en évidence, dans la bauxite de Peygros, une kaolinite se présentant parfois sous forme de plaquettes ; dans les 2 photos on observe des éléments de dimensions moyennes 2 x 1 x 0,1 µ.

III-4-2-1-11-2-2. - *Les minéraux mineurs* :

Les matières organiques et soufrées ne sont décelables que dans les zones inférieures et supérieures.

L'anatase, le rutile, le mica et la goethite sont toujours présents mais les teneurs en titane d'une part, en mica et goethite d'autre part, varient en sens inverse. Ainsi, dans la bonne bauxite (zone médiane) il y a, relativement, beaucoup de titane (2 à 3 % d'oxyde) et seulement des traces de mica et de goethite ; par contre, dans la mauvaise bauxite (zone inférieure et supérieure) la teneur en titane diminue (1 % en moyenne) tandis que mica et goethite sont décelable sans traitement préalable.

Le diaspore n'a été identifié avec certitude que dans le dressant, c'est-à-dire dans la zone la plus tectonisée ; la teneur relative est d'ailleurs faible, le cinquième environ de celle de la boehmite.

La présence de la todorokite est assez générale à la base de la bauxite, lorsque le mur est profondément karstifié ; elle a également, mais très localement été retrouvée dans le toit valdo-fuvélien.

La pyrite est relativement fréquente dans les pseudo-flints qui contiennent parfois, à l'état de traces, de la chlorite.

Enfin, le fluorure d'aluminium, lié à la karstification est rare à Peygros et toujours localisé à la partie inférieure de la bauxite.

1°) Le problème de la présence de l'illite :

Pendant longtemps la présence de l'illite dans les bauxites karstiques a été ignorée et même Valeton (1966) à nié son existence dans les bauxites à faciès boehmitique.

Pourtant nous avions signalé sa présence à Peygros (1964) où nous l'avions trouvée en teneur appréciable dans les argiles, au contact du mur et du toit, et seulement à l'état de traces, dans les zones inférieure et supérieure de la bauxite (bauxite argileuse, à forte teneur en kaolinite).

Ce n'est que dans la zone médiane, celle de la bauxite, à très faible teneur en silice, que l'illite n'avait pas été décelée. Depuis, grâce au traitement sodique (Périnet, Lafont, 1973), l'illite a pu être mise en évidence tout le long du profil bauxitique, sauf lorsque la teneur en kaolinite est inférieure à 15 % environ.

On peut dire que l'illite "suit" toujours la kaolinite, se comportant comme un minéral accessoire.

Par la suite, d'autres auteurs ont également signalé la présence de l'illite dans les bauxites karstiques :

En France, Caillère et Lahodny (1966) dans la mine de Maron,
Combes (1966) dans l'Ariège.

En Europe on peut citer :

Kiss et Vörös (1965), à Gant (Hongrie)
Combes (1969), dans le Maestrazgo (Espagne)
Bardossy et Mack (1967), à Itea (Grèce).

Nous avions considéré l'illite et la kaolinite comme des témoins non bauxitisés des argiles de décalcification du mur et des calcaires avoisinants ; mais cette question sera reprise dans la conclusion de ce mémoire.

III-4-2-1-11-2-3.- *Les traces* :

Les comparaisons ne sont pas faciles car les analyses ont été faites par des laboratoires différents, avec des appareillages également différents :

- fluorescence X, pour le laboratoire de Géologie appliquée.
- activation neutronique, pour le C.E.A.
- spectrographie optique, pour le B.R.G.M.
- absorption atomique, pour notre propre laboratoire.

Il en résulte que, entre autres, les limites de détection ne sont pas les mêmes ; néanmoins, on peut, dans une certaine mesure, obtenir des indications sur la variation de teneur relative des divers éléments.

Il est certain que si l'on voulait aborder le problème des roches mères des bauxites, par l'étude des traces, il faudrait un grand nombre d'analyses, concernant différents terrains depuis les épanchements volcaniques jusqu'aux calcaires.

Cela n'est pas du tout l'objet de ce travail et nous nous limiterons à quelques remarques suscitées par la lecture du tableau comparatif des traces contenues dans les formations suivantes :

1 - Peygros - mur calcaire bathonien (bosse A)

2 - Peygros - grès de base - toit valdo-fuvélien (ciment des grès).

3 - Peygros - grès de base - toit valdo-fuvélien (marnes compactes).

4 - Peygros - bauxite (Peygros n°4 et Blanquette n°7)

5 - Peygros - pellicule manganésifère (bosse A)

6 - La Nerthe, remplissage karstique (dolomies kimméridgiennes).

7 - Marnes rouges des Corbières (Maurel, 1969)

8 - Pourcieux, marne verte, toit valdonnien.

Analyses des traces, en p.p.m.

	Pb	Ni	Cr	V	Mn	Co	Cu	Zn	Ga
1. mur	23	5	26	15	28	5	24		
2. toit grès	45	12	70	170		15	20	45	9
3. toit marnes	40	230	140	160		49	10	30	40
4. bauxite	115 à 155	100 à 133	310 à 315	330 à 355	330 à 345	24 à 37	9à 38	29	64 à 72
5.manganèse Peygros	200 à 750	1%	1%	500 à 1000	10%	1%	200à 500	200 à 500	100 à 200
6.manganèse La Nerthe	20 à 50	500 à 1000	20 à 50	200 à 500	9%	500 à 1000	50 à 100		
7. marnes Les Corbières		19	62	57	150	8	4		
8. marnes Pourcieux	20	10	20	42	14	5	5	100	15

L'échantillon manganésifère n°6, constitué essentiellement de todorokite (Périnet, Lafont, 1972) permet une comparaison avec le manganèse situé au contact mur-bauxite.

Les échantillons 7 et 8 (le 7 sans liaison avec la bauxite, le 8 prélevé dans le toit de la pseudobauxite de Pourcieux) sont à comparer avec l'échantillon 3 (marnes compactes).

Les formations manganésifères constituent un groupe à part.

Celle de Peygros correspond à une énorme concentration surtout en métaux ; mais il ne semble pas qu'il y ait une filiation entre bauxite et manganèse car la teneur en cobalt et zinc est spécialement faible dans la bauxite alors qu'elle est très élevée dans la croûte manganésifère.

Il a pu y avoir tout de même un apport en provenance de la bauxite, car le chrome est abondant dans la croûte de manganèse de Peygros, contrairement au cas de la Nerthe.

En ce qui concerne la bauxite, on constate une forte teneur relative en Pb, Cr, V, Ga qui font partie du cortège des éléments traces caractéristiques de la bauxite (Quentin et al., 1973).

Par ailleurs, la teneur relativement élevée du chrome et vanadium des marnes du toit de Peygros (éch.3) confirme bien une "contamination" par des éléments bauxitiques.

III-4-2-1-12. - Conclusions :

Situé dans le bassin minier de Brignoles, région la plus productrice de Provence, le gisement de bauxite de Peygros fait partie d'une bande "synclinale" dite "Val-Vins" s'étendant au N de Brignoles.

Le minerai repose sur du Jurassique dolomitique, le mur le plus ancien, en Provence, tandis que le toit est constitué par les formations détritiques du fluvio-lacustre campanien.

La majeure partie du toit a, d'ailleurs été rabotée par les marnes et dolomies du Rhétien-Hettangien, formant la montagne de la Darboussière ; c'est la zone du "chevauchement de Peygros".

Le mur lui aussi a été affecté par des accidents tectoniques car le flanc S du synclinal a été redressé par un "sous-charriage" enfonçant les terrains du chaînon du Cannet sous la Darboussière.

La bauxite constituée essentiellement par le mélange classique boehmite, hématite alumineuse + kaolinite mal cristallisée + anatase, repose sur un mur karstifié, par l'intermédiaire d'un matelas d'argiles de décalcification.

Ces argiles, molles, à prédominance illitique et goethique sont nettement différentes de la pseudobauxite qui n'existe pas à Peygros.

La karstification, postérieure au dépôt de la bauxite, a provoqué dans la zone de contact avec le mur, outre le modelé en bosses de la surface topographique, les phénomènes suivants :

- destruction du fer et des matières organiques des argiles de décalcification.
- altération du calcaire en "mondmilch".
- encroûtements de manganèse (todorokite) qui diffuse dans le mur.

- apparition de fluorure d'aluminium.

La zone du toit a été également le siège de phénomènes épigénétiques, principalement, une résilisification par les eaux traversant les formations détritiques fluvio-lacustres riches en quartz.

Il en est résulté la néoformation de kaolins que nous avons appelés "pseudo-flints" du fait de leur manque de plasticité alliée à un état cristallin défectueux (les "flints" sont encore plus dénués de plasticité mais sont, par contre, très bien cristallisés).

La bauxite, d'une épaisseur moyenne de 10 mètres, est massive et homogène dans la zone centrale, hétérogène et à forte teneur en kaolinite dans les zones inférieures, et supérieures, avec un faciès bréchique près du mur, conglomératique près du toit.

La présence constante, tout le long du profil, de kaolinite mal cristallisée accompagnée d'une très faible teneur en illite est un fait essentiel qui sera interprété, dans la conclusion générale, au sujet du problème des processus de la bauxitisation.

Par ailleurs, la cristallinité de la kaolinite du mur étant excellente, on peut en déduire, qu'à Peygros, la bauxite est allochtone, ce qui confirme l'observation sur le terrain (galets de bauxite).

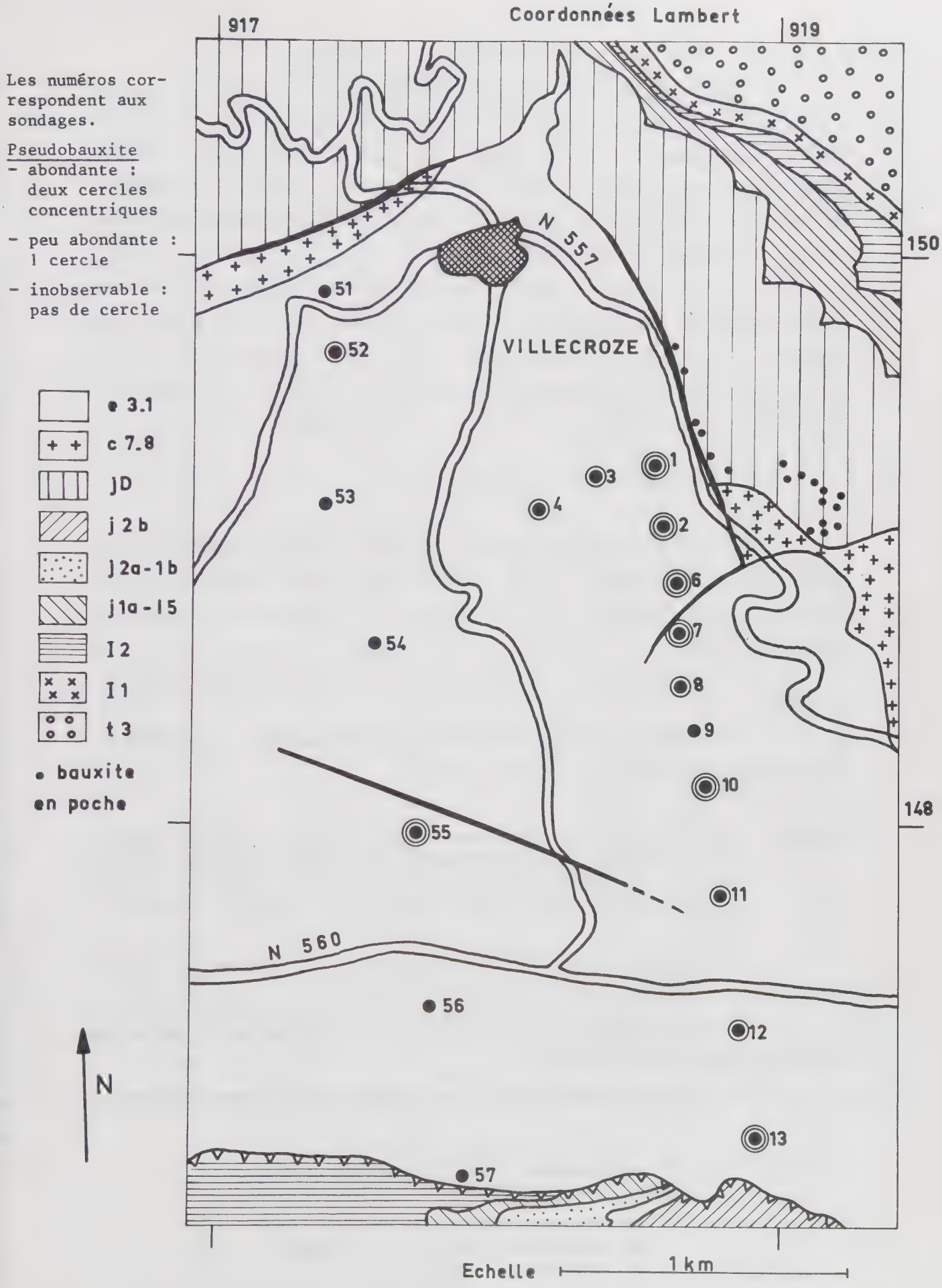
III-4-2-2. La pseudobauxite de Villecroze :

Il ne s'agit pas des "argilites" affleurant à Villecroze et connues depuis longtemps mais bien de celles qui ont été découvertes lors d'une campagne de sondage des sociétés Ugine-Péchiney (Durand et Mennessier, 1964).

Le cas est particulièrement intéressant car, c'est à notre connaissance le seul exemple en Provence (avec Pourcieux) d'une argilite dont on est sûr qu'elle est en place, avec son mur et son toit ; cela permet, comme nous le verrons plus loin, d'éliminer certaines hypothèses génétiques.

III-4-2-2-1. - Schéma géologique :

Les sondages sont implantés (voir leur numérotation, fig. III-30) au Sud de Villecroze, dans la zone centrale du synclinal de Salernes.



VILLECROZE _ Schéma géologique _

Fig. III _ 30

Cette région est complexe tectoniquement, surtout du fait de l'existence d'un grand nombre de failles (Mennessier, 1959) ; en particulier, deux grandes failles, de part et d'autre de Villecroze correspondent à la rencontre orthogonale du flanc N du synclinal de Salernes et de l'anticlinal de Tourtour. D'autres accidents moins apparents, ont été également mis en évidence au S.

Le schéma de la figure III-30 a été dessiné d'après les données de la carte géologique au 50.000e (édition, 1963) mais s'en écarte quelque peu, car la carte géologique a été établie avant que ne soient connus les résultats des sondages : ceux-ci ont permis, entre autres, de préciser la puissance des couches du Crétacé supérieur.

III-4-2-2-2. - Stratigraphie :

Elle a été établie d'après les résultats des sondages qui se répartissent (sauf les n°3 et 4) suivant deux lignes orientées approximativement NS. Le tableau suivant regroupe les données concernant les sondages, à savoir :

- la côte (N.G.F.) de l'implantation des sondages, du mur et du toit,
- les épaisseurs en mètres de la pseudobauxite, du Bégudien C7, du Rognacien C8 et de l'Eocène e3-1.

Remarque : Dans le tableau, certaines épaisseurs sont indiquées approximativement car les sondages n'ont été carottés que partiellement, et l'usage classique du tricône ne facilite pas la détermination précise des limites des couches de terrain.

1 - Le mur est du Jurassique supérieur dolomitique JD ; il a été atteint à une côte allant de -28 m à 150,8 m.

2 - La pseudobauxite est d'épaisseur très variable, au maximum 11,30 m, quelques fois nulle.

3 - Le toit (Bégudien C7) est recouvert par quatre formations :

Le Rognacien C8	Crétacé supérieur
Le Dano-Montien e1 Le Thanétien e2 Le Sparnacien e3	Eocène

VILLECROZE - STRATIGRAPHIE DES SONDAGES

Sondages	Cote (N.G.F.)			Epaisseur (mètres)		
N°	Sol	toit	mur	Pseudo-bauxite	C7	C8	e3-1
1	322,6	198,0	190,8	7,2	31,4	90	3
2	356,8	199,4	193,2	6,2	≃30	120	7
3	298	202,8	202,2	0,6	≃30	?	?
4	300,8	176,3	176,1	0,2	≃30	?	?
6	331,9	184,9	181,7	3,2	≃30	120	0
7	301,7	132,9	128,5	4,4	33,4	130	5,4
8	284,6	130	129,4	0,6	≃30	120	5
9	291,5	111	111	0	≃30	110	40
10	281	71	68	3	≃30	105	75
11	272	40,8	40	0,8	31,30	125	75
12	262	44	43,6	0,4	≃30	170	18
13	324	84,5	81,3	3,2	≃30	170	40
51	310	130,8	130,8	0	14	40	125,2
52	310	109,6	109,1	0,5	19	62	119,4
53	279	3,4	3,4	0	≃30	115	131
54	272	-28	-28	0	≃30	140	130
55	256	53,3	42	11,30	26,20	165	11,5
56	230	-15	-15	0	≃30	170	45
57	332	20	20	0	32,5	185	94,7

- Le Bégudien C7 est représenté par des calcaires compacts, jaunes, d'une trentaine de mètres d'épaisseur ; mais cette dernière diminue à mesure que l'on se rapproche de la faille formant le bord N du synclinal (19 m dans le sondage 52).

- Le Rognacien C8 est représenté par des marnes et grès rouges à Reptiles, avec des intercalations de calcaires gris à Characées à *Bauxia disjuncta* Math. L'ensemble présente une épaisseur moyenne de 150m celle-ci augmente vers le centre du synclinal, passant de 120 m près du bord N (sondage 52) à 185 m vers le centre (sondage 57).

- Le Dano-Montien e1 est représenté par un calcaire rose et vert à Microcodium, surmonté par une brèche à éléments de dolomie du Jurassique supérieur et de calcaires du Dogger et du Lias supérieur.

- Le Tanétien e2 est représenté par des marnes rouges avec des lentilles de brèches à ciment argileux rougeâtre.

- Le Sparnacien e3 est représenté par des argiles rouges à lentilles de sable bleuté très caractéristique.

Deux coupes ont été dessinées (voir fig.III-31) passant, l'une AB par la ligne orientale (sondages 1 à 13), l'autre CD par la ligne occidentale (sondages 51 à 57). A noter que sur la coupe AB, la très faible épaisseur de l'Eocène correspondant aux sondages 1 à 8, n'a pu être figurée.

Sur la coupe CD une faille d'une centaine de mètres de rejet est nettement mise en évidence, mais la prolongation de cette faille vers l'E est conjecturale et la diminution d'épaisseur entre les sondages 11 et 12 peut s'interpréter par un biseau dû à l'érosion. Il faudrait évidemment d'autres sondages pour préciser davantage.

Remarque 1 : Sur le schéma géologique le Crétacé supérieur est figuré suivant les indications de la carte géologique au 50.000e (édition 1963). En réalité des affleurements de calcaires gris à Characées ont été mis en évidence par Durand et Mennessier (1964), en particulier à l'W de la ligne de sondage 51-57. Il semble donc que la faille située au N du sondage 55 se prolonge à l'W en s'infléchissant vers le N.

Remarque 2 : Sur le schéma géologique nous avons indiqué l'importance de la pseudobauxite avec la légende suivante :

- pseudobauxite abondante (épaisseur supérieure à 3 m) : 2 cercles concentriques.
- pseudobauxite peu abondante (épaisseur inférieure à 1m) 1 cercle concentrique.
- pseudobauxite absente ou inobservable : pas de cercle.

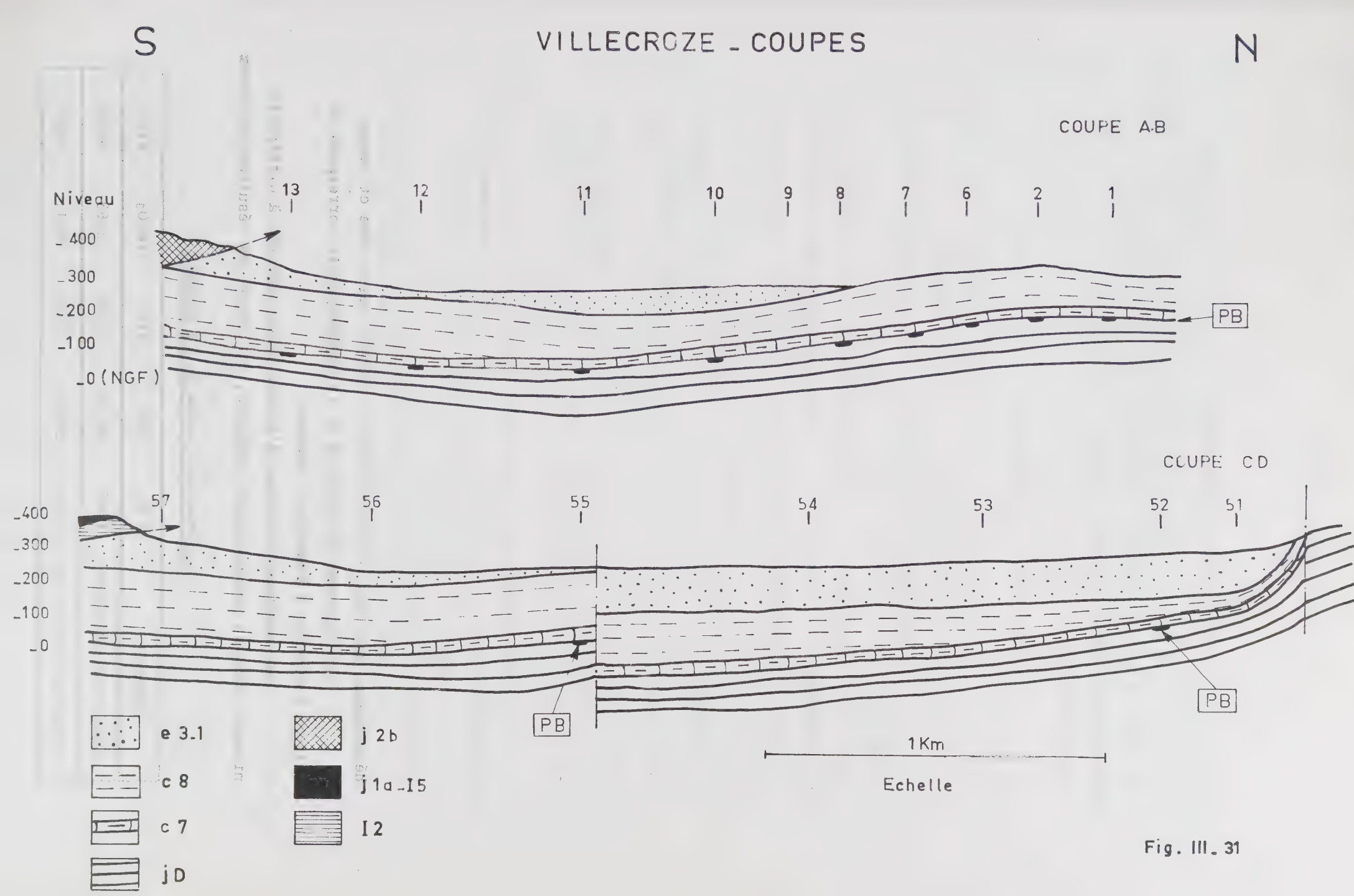

S
VILLECROZE - COUPES
N
COUPE A-B
Niveau
400
300
200
100
0 (NGF)
13
12
11
10
9
8
7
6
2
1
PB
COUPE C D
400
300
200
100
0
57
56
55
54
53
52
51
PB
PB
1 Km
Echelle
e 3.1
c 8
c 7
jD
j 2b
j 1a-I5
I2

Fig. III - 31

III-4-2-2-3. - Minéralogie :

Elle a fait l'objet d'une étude détaillée pour deux sondages : le 1 sur la ligne orientale où la minéralisation présente une épaisseur de 7,20 m et le 55 sur la ligne occidentale où la puissance est encore supérieure, à savoir 11,30 m.

III-4-2-2-3-1. - *Sondage 1* :

Age	Profondeur en mètres	Terrain
Eocène	0,00	argiles
	3,20	
Rognacien		marnes gréseuses avec passage argileux.
	93,20	
Bégudien		calcaire
	109,80	
		calcaire argileux
	119,10	
		calcaire (début du toit)
	124,60	
		argilite
	131,80	
Jurassique JD	133,10	calcaires dolomitiques (mur)

La pseudobauxite a une épaisseur moyenne de 7,20 m ; il s'agit d'un matériau très dur et compact. La zone inférieure épaisse d'environ 3,20 m, homogène, de couleur rouge, présente un aspect bauxitique avec des granules pisolithiques.

La partie supérieure, épaisse de 4 m, par contre, est très hétérogène, avec des couleurs variées, blancs, gris, rose et rouge.

Le diagramme de rayons X de la pseudobauxite correspond au mélange kaolinite + hématite + anatase.

Des analyses chimiques d'échantillons prélevés à différents niveaux, dans la pseudobauxite homogène, ont donné les résultats suivants:

Analyse de l'usine de la Barasse

Niveaux	P.F.	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
128,20 m à 128,30 m	11,87	39,17	1,28	12,63	35,05
130,05 m à 130,15 m	11,58	38,03	1,33	14,11	34,95

131,30 m à 131,40 m	11,71	39,90	1,28	10,85	35,75

Ces chiffres confirment l'homogénéité de la zone inférieure.

L'échantillon prélevé entre 128,20 m et 128,30 m, par exemple a pour composition minéralogique :

- kaolinite ..... 84 %
- hématite ..... 13 %
- anatase + rutile .... 1,3 %

L'attaque sodique met en évidence des traces de quartz, de goethite, de mica et de rutile mais pas de boehmite.

La faiblesse des traces de mica, vu la teneur très importante en kaolinite est un fait remarquable.

- L'hématite des granules doit présenter un caractère lamellaire car on observe un renforcement très important de l'intensité relative des plans (h.k.o), comme on peut le voir sur la figure III-32 qui représente 3 hématites ; celle chimiquement pure de Prolabo, celle de la bauxite référence BX-N et celle de Villecroze. A noter que ces deux derniers échantillons ont subi le traitement sodique.

La finesse des raies $(_{11}.{}_0)$ et $(_{30}.{}_0)$ n'est bien visible que pour Villecroze. Pour la bauxite BX-N la boehmite est gênante ; en outre l'affinement de $(_{11}.{}_0)$ par rapport à la raie voisine $(_{10}.{}_4)$ est peu marqué, comme d'ailleurs pour la matrice de la pseudobauxite.

A signaler que l'hématite, qu'elle provienne de la matrice ou des granules pseudo-pisolithiques, toujours mal cristallisée, présente un taux de substitution en alumine voisin de 10 %.

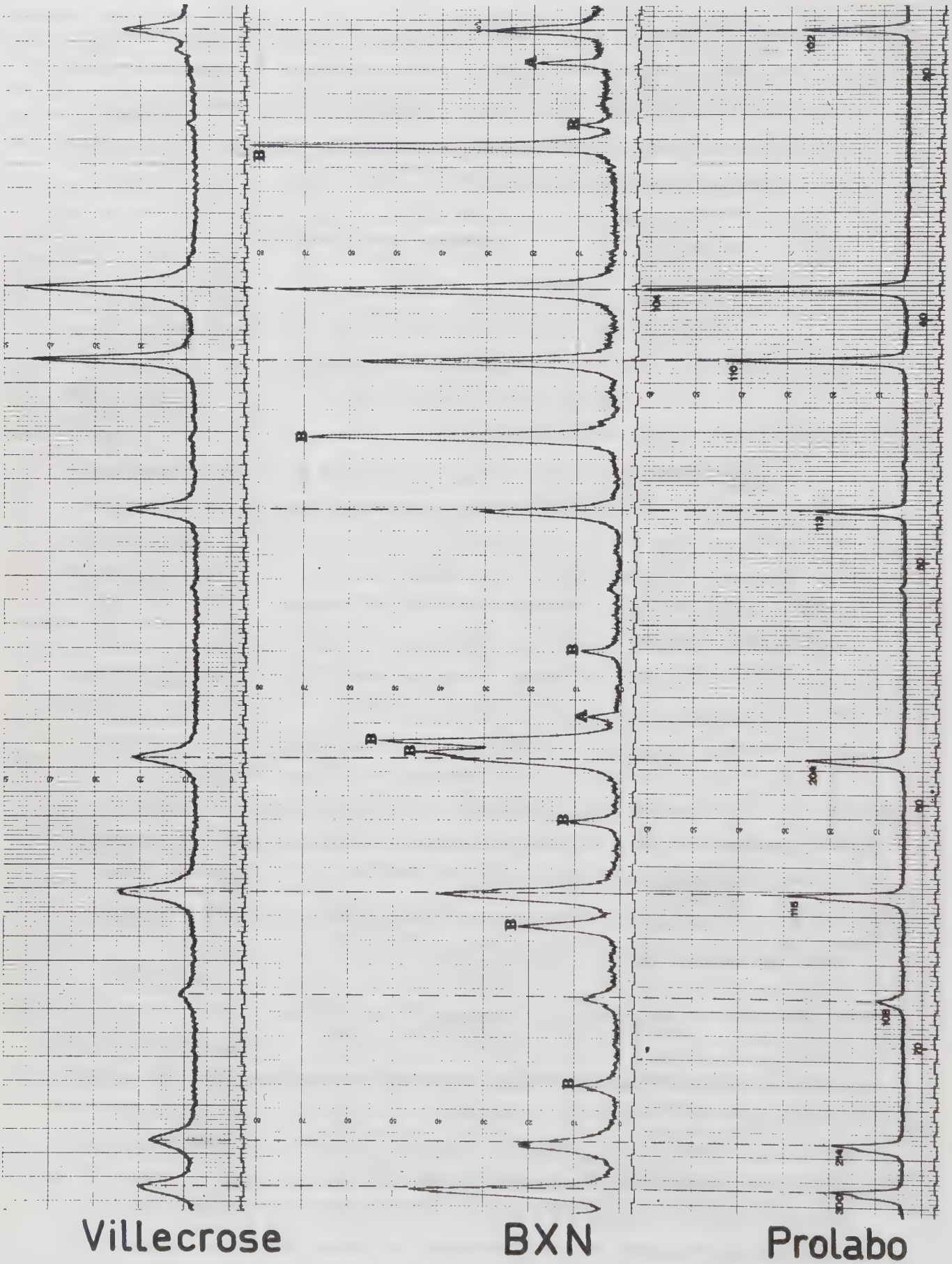
- La kaolinite est mieux cristallisée que dans la bauxite, ainsi qu'on peut le voir sur la figure III-33, où i = 1,00.

III-4-2-2-3-2. - *Sondage 55* :

La stratigraphie en ce point est schématisée dans le tableau suivant.

Comme on peut le voir, dans ce sondage la pseudobauxite présente une plus grande épaisseur, 11,50 m au lieu de 7,20 m ; mais il existe toujours la même séparation en deux zones ; l'inférieure où le matériau est homogène et la supérieure où il est très hétérogène.

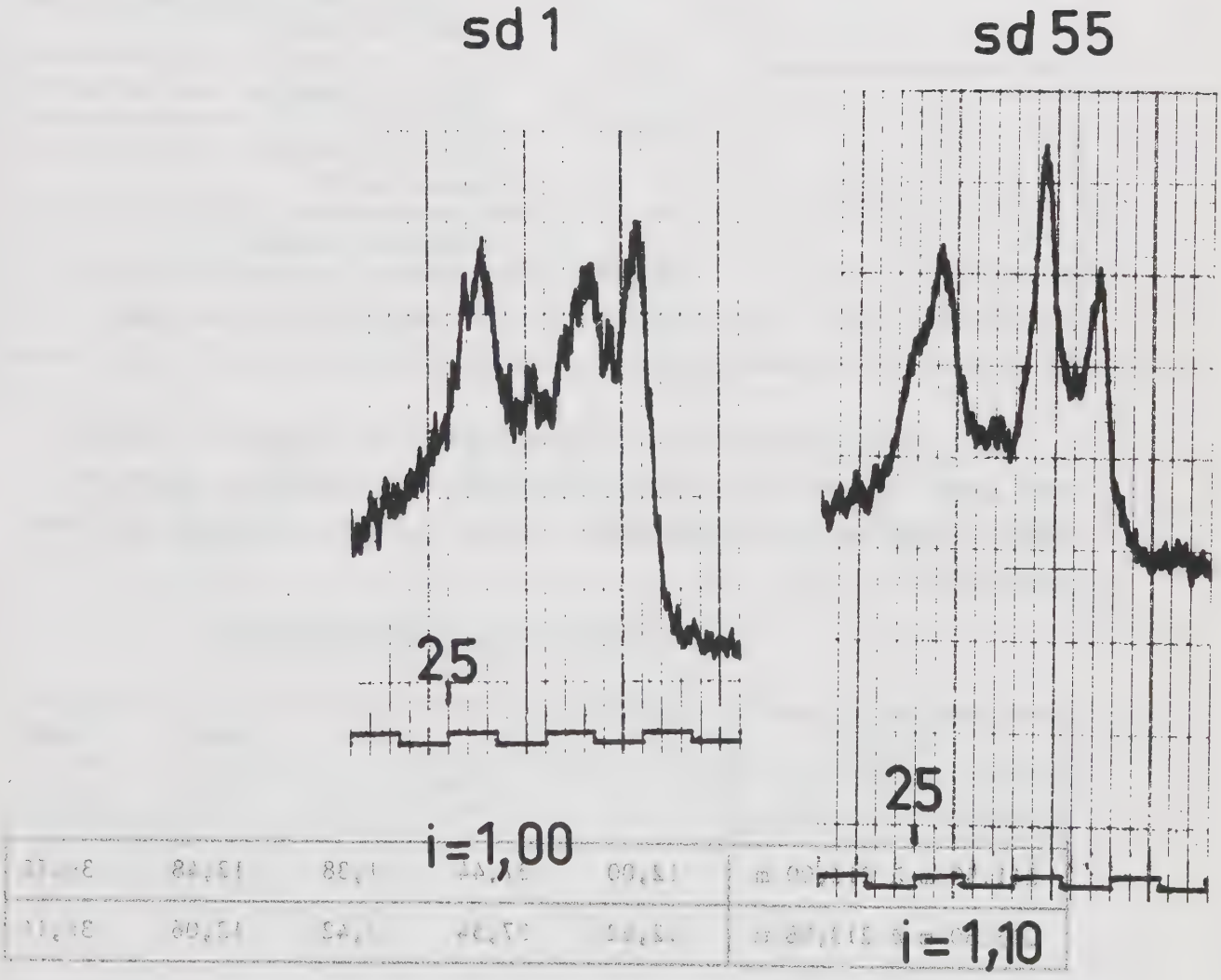
HEMATITE



Par rapport à l'hématite pure de Prolabo on note l'augmentation relatif des plans (h k.o), peu marquée pour la bauxite BXN et très nette pour la pseudobauxite de Villecroze.

Fig. III-32

Villecroze : kaolinite



Dans la pseudobauxite de Villecroze la kaolinite est mieux cristallisée que dans les bauxites, mais de manière inégale (cristallinité supérieure dans le sondage 55).

Fig. III-33

Age	Profondeur en mètres	Terrain
Eocène	0,00	calcaire rose
	11,50	
Rognacien		marnes rouges, gréseuses
	176,50	
Bégudien		- calcaire gris stylolitique - marne calcaire grise,jaune,rose -calcaire à grain fin,plus tendre
	189,50	
	194,00	
		calcaire rosé à grain fin
	201,50	
		calcaire avec traces bauxitiques (début du toit)
	202,70	
		argilite remaniée avec calcaire
	207,20	
		argilite remaniée avec nodules de calcaire
	208,50	
		argilite homogène
	214,00	
Jurassique JD	214,90	calcaire dolomitique (mur)

Les caractéristiques minéralogiques de l'argilite homogène sont très comparables à celles du sondage 1. Des analyses chimiques d'échantillons prélevés, également à trois niveaux, ont donné les résultats suivants :

Analyse de l'usine de la Barasse

Niveaux	P.F.	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
209,70 m à 210,50 m	11,87	37,96	1,46	13,59	35,12
211,50 m à 212,00 m	12,00	37,44	1,38	12,48	36,70
213,30 m à 213,98 m	12,82	37,54	1,42	12,06	36,16

Ces chiffres confirment l'homogénéité de la zone inférieure.

Pour l'échantillon prélevé entre 209,70 m et 210,50 m, par exemple , cela correspond à la composition minéralogique suivante :

- kaolinite ..... 82 %
- hématite ..... 14 %
- anatase + rutile ..... 1,5 %

Comme pour le sondage 1 l'attaque sodique met en évidence des traces très faibles de quartz, de goethite, de mica et de rutile et, toujours, pas de boehmite.

- L'hématite présente les mêmes caractéristiques que dans le sondage 1.

- La kaolinite, par contre, est encore mieux cristallisée (voir fig.III-33 avec un indice i égal à 1,10 au lieu de 1,00.

III-4-2-2-3-3. - *Les affleurements bauxitiques :*

A titre de comparaison, de petits gisements bauxitiques affleurant à l'E de la faille longeant la route N 557, ont également été examinés. Il s'agit d'un grand nombre de poches, sans toit, creusées dans un mur dolomitique. Le minerai correspond à une vraie bauxite c'est-à-dire au mélange classique boehmite, hématite, kaolinite, anatase rutile.

Mais, dans le voisinage de la mine de Garrot, la teneur en boehmite est nettement plus faible et le haut des gisements correspond à une pseudobauxite dont les caractéristiques minéralogiques sont identiques à celles de la minéralisation du sondage 1 ; on note également la présence de traces de quartz.

III-4.2.2.3.4- *Les traces de chrome à Villecroze :*

Quelques dosages de chrome, élément trace particulièrement caractéristique des bauxites, ont pu être exécutés au laboratoire (par absorption atomique).

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

La lecture de ce tableau montre la parenté minéralogique existant entre pseudobauxite et bauxite (à Peygros la teneur en chrome est de l'ordre de 310 p.p.m.).

Echantillon		Cr teneur en p.p.m.
- Sondage 1	- mur	nulle
	- pseudobauxite niveau 128,20m - 128,20m	120
	- pseudobauxite niveau 131,30m - 131,40m	125
- Sondage 55	- pseudobauxite niveau 211,50m - 212,00m	120
- Affleurement mine de Garrot	- bauxite argileuse	160
	- pseudobauxite	120

III-4-2-2-4. - Conclusions.

Près du village de Villecroze, dans une zone géographiquement restreinte, on trouve, d'une part des affleurements de bauxite (avec exceptionnellement un peu de pseudobauxite), d'autre part, de la pseudobauxite découverte, dans une zone affaissée, grâce à des sondages.

Cette pseudobauxite, piégée entre un mur calcaire dolomitique jurassique et un toit de calcaire lacustre bégudo-rognacien, a une épaisseur moyenne d'une dizaine de mètres. La formation est divisée en deux zones d'importance équivalente :

- la partie inférieure est constituée par un matériau compact, homogène, d'aspect nettement bauxitique, avec des pseudo-pisolithes.

- la partie supérieure par contre est très hétérogène ; il s'agit d'un mélange du matériau précédent avec du calcaire, d'où une certaine ressemblance avec une bauxite remaniée.

S'il y a une discontinuité stratigraphique très nette entre le mur et l'argilite homogène, par contre le passage entre l'argilite hétérogène et le toit est globalement progressif.

III-4-2-2-4-1. - *Minéralogie* :

La composition minéralogique de la zone inférieure varie très peu d'un sondage à l'autre et correspond au mélange suivant :

kaolinite ..... 83 %
hématite ..... 12 %
anatase + rutile ..... 1,3 %

Il s'y ajoute de faibles traces de quartz, mica et goethite ; on ne peut déceler ni boehmite, ni matières organiques.

L'hématite, mal cristallisée, contient environ 10 % d'alumine substituée et, dans les pseudo-pisolithes, présente sans doute une texture lamellaire. La kaolinite est toujours mieux cristallisée que dans les bauxites mais de façon inégale ; ainsi, dans le sondage 55 la cristallinité est supérieure à celle qui correspond au sondage 1 ; alors que la distance qui sépare les deux prélèvements est inférieure à 2 km.

Remarque : Par rapport aux bauxites, la teneur en mica est anormalement faible, vu la très forte proportion de kaolinite ; dans les bauxites le mica n'est plus décelable quand la teneur en kaolinite descend au-dessous de 10 à 15 % alors que dans ces argiles, on est presque à la limite de détection avec plus de 80 % de kaolinite.

Cette faiblesse remarquable de la fraction micacée des pseudobauxites est sans doute l'indice d'une ferrallitisation très poussée (élimination des alcalins, en particulier).

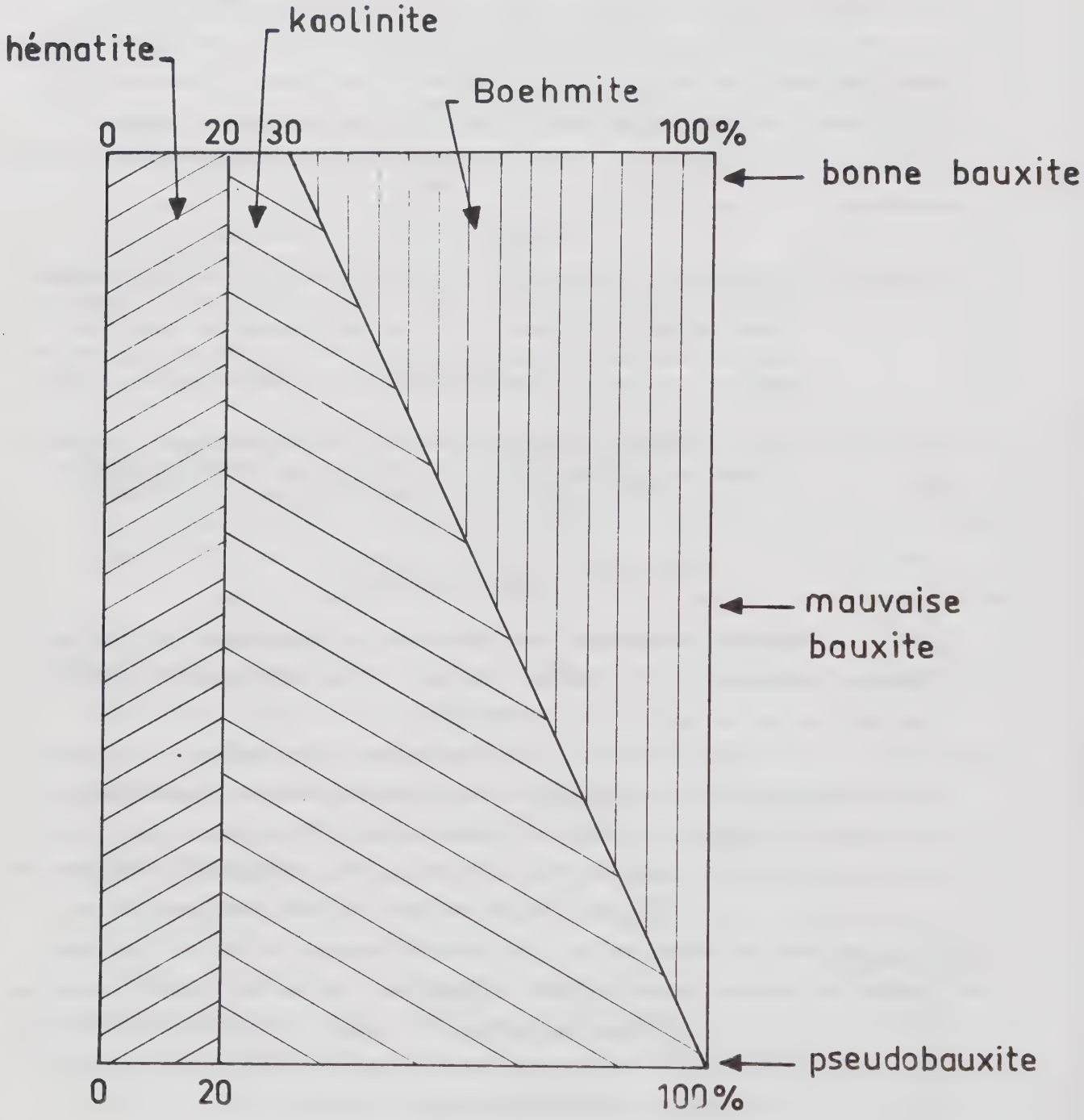
III-4-2-2-4-2. - *Interprétation :*

Dans ce paragraphe nous allons un peu anticiper sur les conclusions générales de ce mémoire car nous allons être amené à aborder le problème de la genèse des bauxites.

En effet, à Villecroze, nous venons de constater la présence dans une même zone géologique, de vraies bauxites et de pseudobauxites qui sont, en somme, des bauxites sans boehmite. Nous avions émis l'hypothèse (Périnet et Durand, 1967), qu'il pouvait s'agir d'un même matériel soumis à des conditions d'altération diverses conduisant à des teneurs variées en boehmite, car nous avions constaté qu'il n'y avait pas de différence minéralogique fondamentale entre une mauvaise bauxite et une pseudobauxite, d'une part, entre un bonne et une mauvaise bauxite, d'autre part. Il s'agit toujours d'un mélange d'hématite, de kaolinite, d'anatase avec une teneur variable en boehmite (de 0 à 70 %), comme on peut le voir, dans la figure III-34.

Caillère et al. (1968, 1969) ont émis pratiquement la même hypothèse. Par contre, Neau (1967) soutient une idée totalement différente puisqu'il suppose que les argilites proviendraient de "la destruction à l'Eocène de gisements de bauxites préexistants".

_ BAUXITE et PSEUDOBAUXITE



l n'y a pas de différence de nature entre une bauxite et une pseudobauxite

Fig. III.34

Cette dernière conception est d'ailleurs analogue à une théorie de Vadasz (1956) selon laquelle la "terra rossa" méditerranéenne est un produit d'altération des bauxites.

Cette hypothèse de Neau est contredite par un fait précis : l'existence à Villecroze de pseudobauxite en place, piégée entre un mur jurassique et un toit bégudo-rognacien.

Un deuxième exemple analogue, a, d'ailleurs, été mis en évidence, à Pourcieux, comme nous le verrons plus loin.

Par ailleurs, la présence de traces de chrome confirme la nature bauxitique de la pseudobauxite.

III-4-2-3. - La pseudobauxite de Pourcieux.

Remarque préliminaire : Ce chapitreet les suivants sont consacrés à quelques gisements étudiés d'une manière sommaire, ainsi que nous l'avons dit au début de la troisième partie de ce mémoire, l'examen minéralogique complet n'ayant porté que sur Peygros et Villecroze.

III-4-2-3-1. - Introduction :

Une campagne de sondages des Sociétés Péchiney-Ugine a permis de mettre en évidence, d'une manière analogue au cas de Villecroze, une pseudobauxite en place, piégée entre un mur portlandien et un toit valdo-fuvélien (Périnet et Durand, 1967).

III-4-2-3-2. - Cadre géologique :

A l'Ouest du Val, la minéralisation bauxitique reparaît, au-delà de l'arc triasique de Barjols (voir fig.III-3) ; la structure synclinale s'étale, beaucoup plus large, dans le bassin d'Aix. Près d'Ollières l'argile kaolinitique remplaçant la bauxite a été exploitée comme réfractaire flint (Halm, 1949 ; Nicolas et Esterle, 1965). La minéralisation se poursuit assez irrégulièrement sur la bordure orientale et septentrionale de la dépression d'Ollières (Esterle, 1967). Celle-ci est séparée du bassin d'Aix par une zone exhaussée par failles et flexures, où affleurent Jurassique supérieur et Valanginien. Vers l'Ouest, du côté de Pourcieux, un matériau d'aspect bauxitique épais de quelques mètres apparaît sur les calcaires blancs du Portlandien. Le sommet de cette formation est remanié dans les grès du toit valdo-fuvélien.

L'affleurement se poursuit vers le Nord sur près de 2 km, jusqu'après la Bastide Blanche, puis devient très discontinu et ne montre enfin que quelques poches isolées. Une recherche par sondage entreprise dans la région de Pourcieux a retrouvé la même formation vers l'Ouest, dans le bassin d'Aix, sous les formations fluvio-lacustres du Crétacé supérieur (Valdo-Fuvélien et Bégudo-Rognacien), jusqu'à plus de 2 km des affleurements (Durand et Mennessier, 1964).

Sur un mur calcaire, plus ou moins dolomitique, on trouve en général 2 à 4 m d'un matériau d'aspect bauxitique généralement rouge, localement conglomératique. On a principalement de la kaolinite, de l'hématite, et du quartz toujours présent, en proportions très faibles. Vers le haut on constate, comme à l'affleurement, un enrichissement en grains de quartz détritiques puis le passage au grès valdo-fuvélien à ciment siliceux remaniant des morceaux d'argile kaolinitique.

III-4-2-3-3. - Le sondage 57 :

Un sondage a été examiné en détail, le sondage 57, celui qui est le plus éloigné de l'affleurement de Pourcieux ; en outre, il a mis en évidence une pseudobauxite de plus de 6 m de puissance, alors que, dans les autres sondages, l'épaisseur varie de 2 à 4 m.

Il est localisé à 2 km au NW de Pourcieux, au lieu-dit la Rougette (voir schéma géologique, fig.III-35).

Les coordonnées Lambert sont les suivants :

x = 877,1 ; y = 136,7 ; z = 288.

Le sondage a rencontré le mur portlandien à une profondeur de 525,75 m. Il s'agit d'un calcaire blanc et jaune, localement très dolomitique, recouvert par un matériau blanc, poreux, épais de 10 cm, résultant peut être d'une silicification antérieure au dépôt de bauxite, car une telle croûte siliceuse a été observée localement sur le mur portlandien en un point où la pseudobauxite faisait défaut.

Au-dessus, la pseudobauxite se présente avec une épaisseur moyenne de 6,60 m ; elle est très hétérogène, surtout dans sa partie inférieure, où elle emballe des fragments de calcaire blanc portlandien et des marnes vertes dolomitiques issues probablement des formations infracrétacées des environs (Babinot et al., 1971).

Le toit est constitué par 25 m de marnes et grès du Valdonnien, avec des éléments de pseudobauxite remaniée, dans la zone

Pourcieux - Schéma géologique

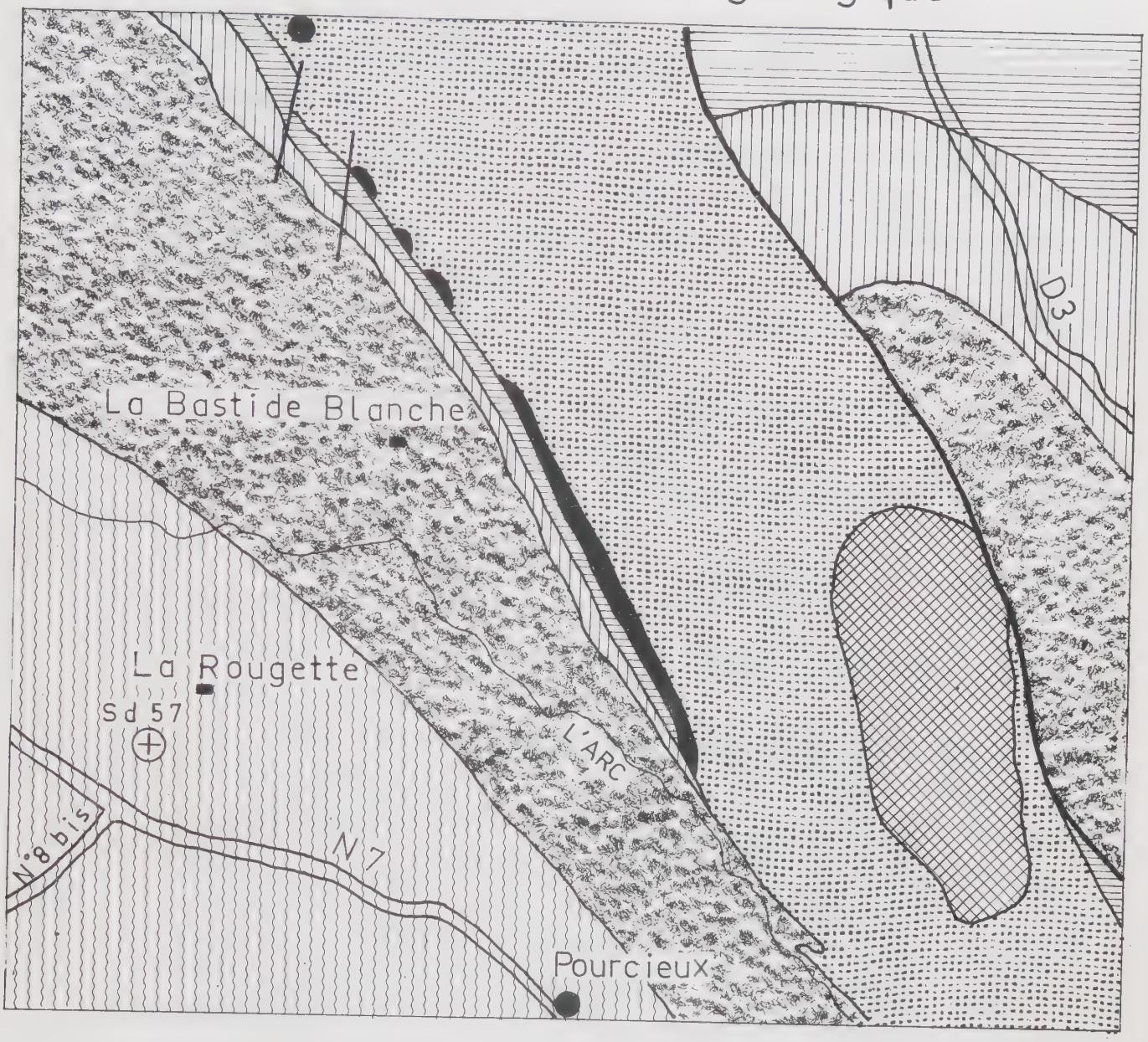


Fig III-35

inférieure. Viennent ensuite 130 m de calcaires et marnocalcaires lignitеux du Valdo-Fuvélien puis, finalement 360 m de marnes et grès du Bégudo-Rognacien.

Le tableau suivant donne la stratigraphie du sondage.

Les analyses (diffractométrie, analyses chimiques classiques et dosages des éléments en traces), ont porté sur le mur, la pseudobauxite et le toit valdonnien.

L'analyse chimique classique n'a concerné que deux échantillons, B et F (voir tableau correspondant).

F - pseudobauxite prélevée à 523,30 m de profondeur, c'est-à-dire dans la zone hétérogène.

B - grès valdonnien (de couleur violette), à titre de comparaison.

Au total 8 échantillons ont été examinés diffractométriquement et leur constitution minéralogique est la suivante :

A - marne verte valdonnienne (-506,20 m) : majeur - kaolinite ; mineur - quartz.

B - grès violet valdonnien (-515,50 m) : majeur - kaolinite (76 %) ; mineurs : quartz (13,5 %), hématite (5,5 %), calcite (4 %).

C - pseudobauxite (-520,00 m) : majeurs : kaolinite, hématite ; mineur - anatase - fortes traces de quartz, traces illite (après concentration).

D - marne verte (-523,25 m, dans la pseudobauxite) : majeurs : dolomite (77 %), illite (21 %) - traces quartz.

E - marne grise (523,25 m, dans la pseudobauxite) : majeurs : kaolinite quartz - traces dolomite.

F - pseudobauxite (-523,35 m) : majeurs : kaolinite (70 %), hématite (22 %) - mineur : anatase (1,4 %) - très faibles traces quartz, illite.

G - silicification (-525,75 m) : majeur quartz - traces kaolinite, calcite, dolomite.

H - mur : minéraux majeurs : calcite, dolomite - mineur : quartz.

L'analyse des traces (voir tableau suivant) apporte quelques précisions.

STRATIGRAPHIE DU SONDAGE 57

Age	Profondeur en mètres	Terrain
Quaternaire	0	Terre végétale
	5,00	
Bégudo-Rognacien		Marnes rougeâtres et jaunâtres, grès.
	360,00	
Valdo-Fuvélien		Calcaires, marno-calcaires ligniteux.
	494,40	
Valdonnien	506,20 (A)	Marnes et grès
	513,40	
	515,50 (B)	Grès, marnes, avec éléments de pseudobauxite.
	519,20	
	520,00 (C)	pseudobauxite homogène
	523,00	
	523,25 (D) à 523,35 (E) (F)	pseudobauxite hétérogène mélée de marnes, de calcaire dolomitique
	525,70 (G)	
	525,75	
Portlandien	(H)	Calcaire dolomitique jaune.

Nota : les lettres entre parenthèse indiquent la position des prélèvements analysés.

POURCIEUX - ANALYSE CHIMIQUE (C.E.A.)

Echantillons	Pseudo-bauxite F	Grès Valdonnien B
SiO_2	33,15	49,46
Al_2O_3	28,89	30,71
Fe_2O_3	22,11	5,52
FeO	0,14	0,10
CaO	1,03	2,24
MgO	0,44	0,32
Na_2O	0,10	0,09
K_2O	0,30	0,65
TiO_2	1,38	0,72
MnO	0	0
P_2O_5	0	0
H_2O-	2,46	1,95
Perte au feu	9,82	7,68
TOTAL	99,82	99,44

POURCIEUX - ELEMENTS EN TRACES (en p.p.m)

Analyse du C.E.A.

	toit valdonnien		pseudobauxite			Silici-fication	mur
	A	B	D	E	F	G	H
Be	4	3	10	10	4	10	0,5
B	5	11	10	10	22	5	2
V	42	90	100	80	380	60	30
Cr	20	85	60	70	210	10	0
Mn	14	70	50	30	205	5	420
Co	5	5	40	10	10	0	0
Ni	10	12	15	50	70	0	0
Cu	5	15	20	2	15	2	2
Ga	15	13	31	20	37	3	3
Pb	20	40	13	10	100	10	12

Légende : A : marne verte ; B : grès violet ; D : marne verte ; E : marne grise ; F : pseudobauxite (zone inférieure) ; G : Silicification sur le mur H : dolomie jaune.

1° - On note pour l'échantillon F (l'autre échantillon de pseudobauxite n'a pas été analysé), une forte teneur relative des traces de V, Cr, Ni, Pb, qui font partie du cortège des éléments en traces caractéristiques de la bauxite (voir paragraphe consacré aux traces à Peygros).

Il s'agit donc bien d'un matériau bauxitique.

2° - La lecture du tableau ci-dessus permet de constater, pour les échantillons B, D et E une concentration de vanadium et de chrome dont les teneurs relatives sont intermédiaires entre celles de la pseudobauxite et celles des autres échantillons.

Cela est logique et correspond à une contamination par le matériau bauxitique des marnes D et E prélevées dans la zone inférieure de la pseudobauxite et du grès B provenant de l'horizon du toit valdonnien qui contient des éléments bauxitiques.

Par ailleurs les caractéristiques minéralogiques de la pseudobauxite sont semblables à celles de Villecroze : absence d'alumine libre, excellente cristallinité de la kaolinite (i=1,05), hématite substituée à 10 % environ et mal cristallisée.

Remarque : L'examen d'un échantillon prélevé près de la Bastide Blanche (voir fig.III-35), dans la bande bauxitique affleurant au N de Pourcieux a montré qu'il s'agissait également d'une pseudobauxite analogue à celle du sondage.
Cela est en accord avec les travaux d'Esterle (1967) qui a constaté, la rareté de la boehmite dans les affleurements bauxitiques de la région Ollières-Pourcieux.

III-4-2-3-4. - Conclusions :

Pourcieux constitue un deuxième exemple d'une pseudobauxite en place. Le cas est analogue à celui de Villecroze, avec une lacune stratigraphique moins importante. Les caractéristiques minéralogiques sont les mêmes. A signaler la présence de forte traces de quartz dans le haut de la formation, ce qui n'a rien d'anormal vu la forte teneur en quartz du toit valdonnien.

Enfin la présence d'un cortège d'éléments traces caractéristiques confirme la nature bauxitique de la minéralisation.

III-4-2-4. - Les bauxites du Val :

Quelques prélèvements ont été effectués de part et d'autre du Val mais nous ne citerons que ceux correspondant à une ancienne carrière de bauxite située à 5,5 km à l'Ouest du Val, c'est-à-dire là où le chevauchement de direction générale E-W, s'infléchit vers le NW (voir fig.III-3). Le gisement ci-dessus présente en effet un certain intérêt car c'est là que nous avons identifié, pour la deuxième fois, de la pseudobauxite (Périnet, 1961).

- Le mur. Comme nous l'avons dit, c'est du Jurassique supérieur dolomitique (région à l'W de Vins), il s'agit probablement de Kimméridgien, d'après l'examen des carottes de sondages montrant des bancs de calcaire beige clair épargnés par la dolomitisation. L'attaque très lente avec HCl dilué a donné pour résidu une boue rouge contenant de la kaolinite prédominante, de l'illite et de la goethite.

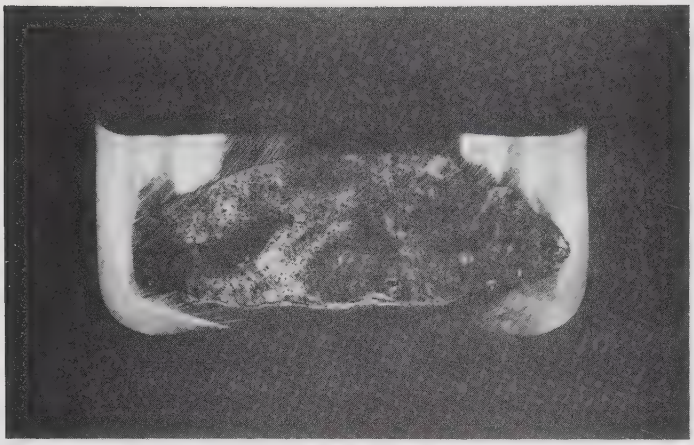
- La pseudobauxite. Ce mur est directement surmonté par une couche d'environ 20 cm de pseudobauxite rouge, compacte, pisolithique. La matrice présente des variations de teinte allant du rouge vif au rouge très pâle mais cela ne correspond pas à des changements dans la composition minéralogique qui reste constante (77 % de kaolinite bien cristallisée avec i = 1,05 et 21 % d'hématite substituée à 10 % en moyenne). Ces variations chromatiques sont liées sans doute à des modifications du pouvoir réflecteur.

Les pisolithes ou plutôt oolithes, vu leur petite taille (1mm en moyenne) sont en hématite pure entourée d'un liseré de goethite (Dechavanne-Franceschini, 1961). Sur la fig.III-36 le cortex goethitique apparaît nettement.

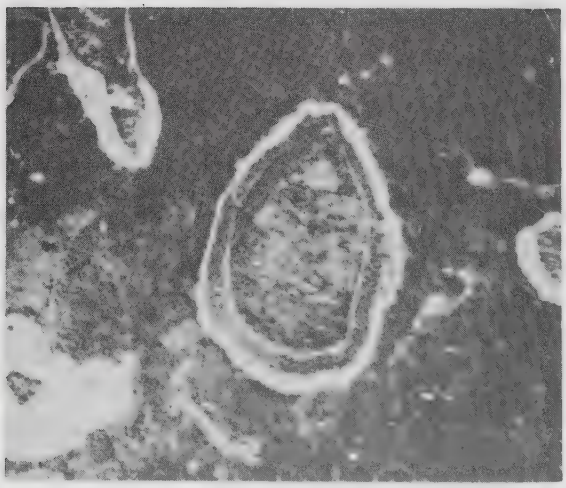
- La bauxite. La pseudobauxite passe irrégulièrement à une bauxite blanche pisolithique, déferrifiée, de composition minéralogique classique (kaolinite mal cristallisée, avec i = 0,90, boehmite et traces d'hématite). Les pisolithes, de couleur variée (du marron au jaune), sont constituées par un mélange de boehmite, d'hématite et de goethite, mais sans kaolinite.

- Le toit. Le passage au toit coniacien est difficile à délimiter car, dans cette masse de bauxite blanche, la teneur en kaolinite augmente dans l'horizon supérieur et les calcaires du toit contiennent eux aussi de la kaolinite. Ces calcaires bariolés, bréchoïdes contiennent des milioles, preuve de l'extension marine du Sénonien inférieur.

- PSEUDOBAUXITE LE VAL -



X 1 : on note la présence d'oolithes et les variations de teinte de la matrice.



X 50. Oolithes - Lame mince - lumière normale on remarque le cortex goethitique (blanc sur la photo).

Conclusions.

Cette étude a été très limitée, sans commune mesure avec l'ampleur des travaux de Nicolas et de ses élèves (Nicolas et Hieronymus, 1969 ; Hieronymus, 1969), mais elle présente un intérêt certain du fait de la présence de pseudobauxite entre le mur et la bauxite. Ce cas semble exceptionnel dans le Var où généralement, à l'instar de Peygros, ce sont des argiles molles qui s'interposent entre le calcaire et le minerai.

III-4-2-5. - Les bauxites du Haut-Var.

Il s'agit d'un ensemble de petits gisements en poches dont l'intérêt minéralogique réside surtout dans la présence de gibbsite qui a été signalée dès 1930 par de Lapparent à Camparoux et à la Curnière. Nous nous sommes contentés de quelques prélèvements dans la bande supra-crétacée et éocène de Pontevès, Rognette, Sillans-la-Cascade, Salernes, orientée EW (voir fig.III-3). Ce sont des synclinaux à remplissage fluvio-lacustre (Maestrichtien-Eocène) et Villecroze précédemment étudié est justement situé sur la bordure septentrionale du synclinal de Salernes.

Les quatre gisements examinés correspondent à des poches, à parois sub-verticales creusées dans le calcaire dolomitique du Jurassique supérieur ; le toit est toujours absent ce qui rend très aléatoire une évaluation de l'âge de ces bauxites.

III-4-2-5-1. - Camparoux et la Lauve.

Ces bauxites sont signalées par le sigle C, dans la fig.III-3.

De ces deux gisements situés sur la bordure méridionale du synclinal Pontevès-Rognette, seul Camparoux a été l'objet d'une exploitation, l'autre poche à 400 m au SE, est de petite dimension. Dans ces deux gisements la minéralisation est identique ; la composition minéralogique est la suivante : boehmite, gibbsite, hématite, anatase et rutile. L'absence de la kaolinite est un fait remarquable.

L'hématite est substituée en moyenne à 10 %. Par ailleurs la teneur en gibbsite tend à diminuer près des bords des gisements où l'on observe deux faciès, l'un correspond à une bauxite dure et sombre où la todorokite a été décelée, l'autre à une bauxite tendre, pisolithique, contenant de la goethite et des traces de quartz. Ces deux

faciès sont nettement l'indice de phénomènes épigénétiques secondaires.

Par ailleurs, même après attaque sodique, l'illite n'a pu être mise en évidence, ce qui était prévisible vu l'absence de la kaolinite (voir paragraphe III-4-2-1-

III-4-2-5-2. - Rognette.

Cette ancienne exploitation importante est située à l'extrémité orientale du synclinal Pontevès-Rognette (signalée par le sigle R, dans la fig.III-3).

La gibbsite y est également présente. La bauxite de la zone supérieure, de teinte claire, est constituée de boehmite, kaolinite, gibbsite, anatase, rutile avec des traces d'hématite et des traces d'illite après concentration. La kaolinite est mal cristallisée (i=0,95).

Par contre, dans la zone inférieure, le minerai, de couleur sombre contient de la boehmite, de la gibbsite, de l'hématite, de la kaolinite (à l'état de traces seulement), de l'anatase et du rutile ; l'illite, même après attaque sodique, n'a pu être décelée ; l'hématite présente un taux de substitution de 9,5 %.

III-4-2-5-3. - Saint-Barnabé.

Signalée par le sigle S^tB, dans la fig.III-3, cette poche se trouve au N de la bande de Sillans-la Cascade, dans une zone située entre deux synclinaux, celui de Pontevès-Rognette à l'W et celui de Salernes à l'E.

Dans ce gisement, il n'y a pas de gibbsite et la composition minérale est classique ; boehmite, kaolinite, hématite, anatase, rutile, illite (visible après concentration).

La kaolinite est mal cristallisée et l'hématite est substituée à 10 %.

III-4-2-5-4. - Conclusions.

L'étude d'un très petit nombre de poches de bauxite du Haut-Var a montré que la composition minéralogique classique : boehmite, kaolinite, hématite, anatase, rutile est modifiée dans quelques gisements.

La présence de la gibbsite et l'absence de la kaolinite caractérisent cette modification qui semble localisée, dans le Haut-Var, à la région Pontevès-Rognette et que nous retrouverons également dans les

Bouches du Rhône, au S de la Durance (les Alpilles, la Roque d'Anthéron).

III-4-3. - Les bauxites des Bouches du Rhône.

La figure III-37 donne un schéma de la localisation des bauxites des Bouches du Rhône, que l'on peut regrouper en trois ensembles :

1) Les importants gisements lenticulaires de la chaîne des Alpilles.
2) Les petits gisements en couches ou en poches du massif d'Allauch.
3) Les très petits gisements en poches des chaînes des Costes, des massifs du Concors, de la Sainte Victoire et de Vautubière.

Remarque : Seules les bauxites d'Allauch et des Alpilles ont été l'objet d'une exploitation ; celle-ci actuellement, est limitée à quelques gisements des Alpilles (100.000 tonnes produites en 1972).

III-4-3-1. - Localisation des prélèvements.

Ils n'ont concerné que les ensembles 1 et 3.

Les gisements prélevés sont signalés par un triangle (bauxite- ou une flèche (pseudobauxite) sur le schéma de la fig.III-37.

Il s'agit des localités suivantes, d'Ouest en Est :

ensemble 1 : Le Moulin et la carrière de Manville (Alpilles).
ensemble 3 : Lambesc, la Roque d'Anthéron, St Estève-Janson (les Costes)
Meyrargues, Clos-Madame (Concors)
Jouques (Vautubière)
Puits de Rians (Ste Victoire).

III-4-3-2. - Paléogéographie des bauxites des B. du Rh.

Nous rappelons en quelques lignes ce que nous avons mentionné dans la première partie de ce mémoire au sujet de la paléogéographie de la bauxite provençale.

LES BAUXITES DES BOUCHES DU RHÔNE

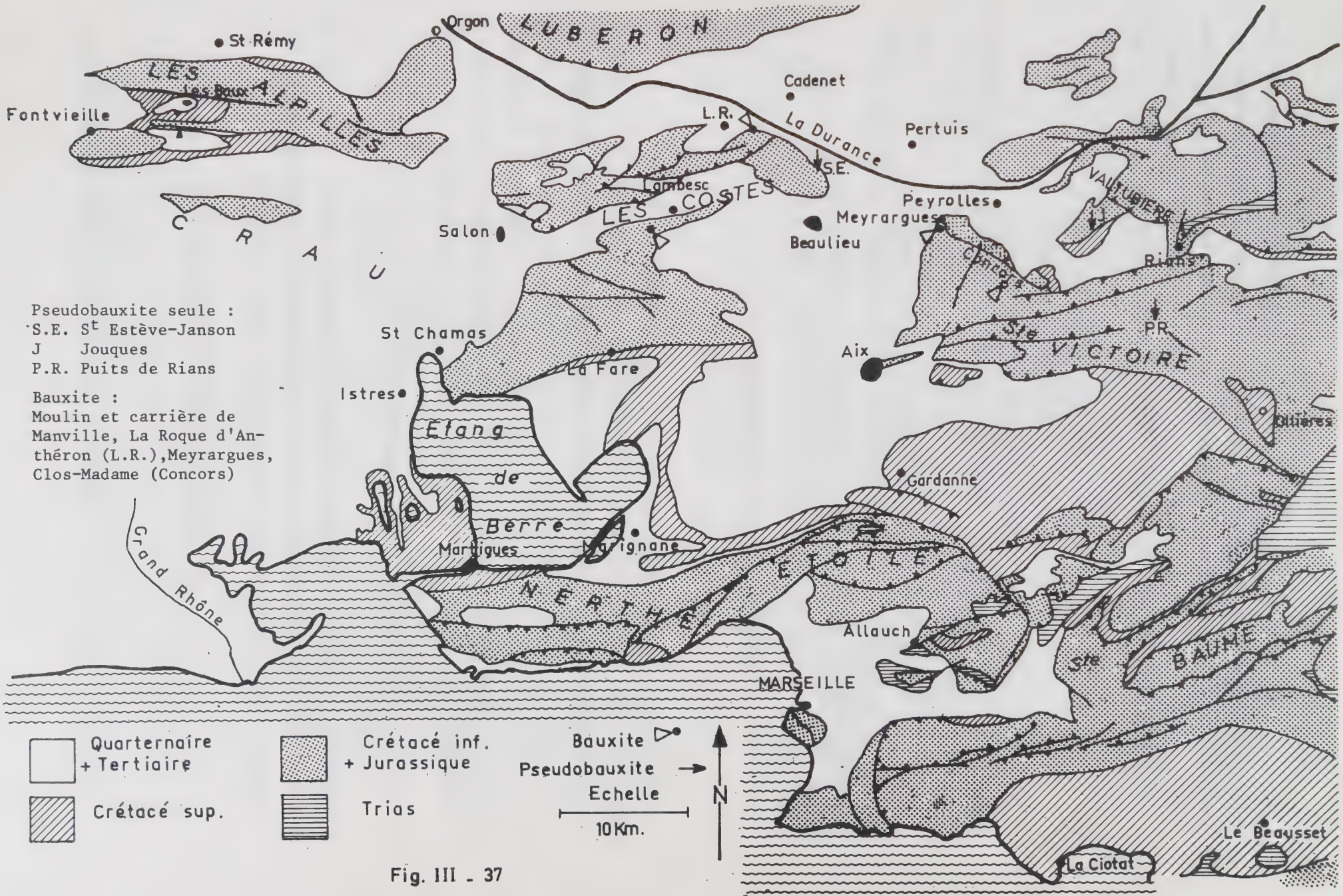


Fig. III - 37

Au Crétacé moyen, la surrection des territoires correspondant au bombement durancien rejette la mer au Sud et au Nord. La transgression marine du Crétacé supérieur ne recouvrira que les bauxites d'Allauch (toit cénomanien ou turonien, tous deux de faciès saumâtre).

Plus au Nord, le toit de la bauxite (quand il est visible) est campanien ou maestrichtien.

Le mur de la bauxite (ou de la pseudobauxite) s'étage du Portlandien au Barrémien, à savoir :

Portlandien pour les gisements du Concors S et Puits de Rians.

Bérriasien pour Meyrargues.

Hauterivien pour St Estève-Janson, Jouques, Allauch (partie E) La Roque d'Anthéron, la zone S des Alpilles.

Barrémien (faciès urgonien) pour Lambesc, certains gisements (partie W) d'Allauch, le versant N des Alpilles.

III-4-3-3. - Les bauxites des Alpilles.

III-4-3-3-1. - Introduction.

Elles présentent une grande importance du point de vue historique car, c'est dans les Alpilles, que la bauxite a été décrite pour la première fois, en 1821, par Berthier.

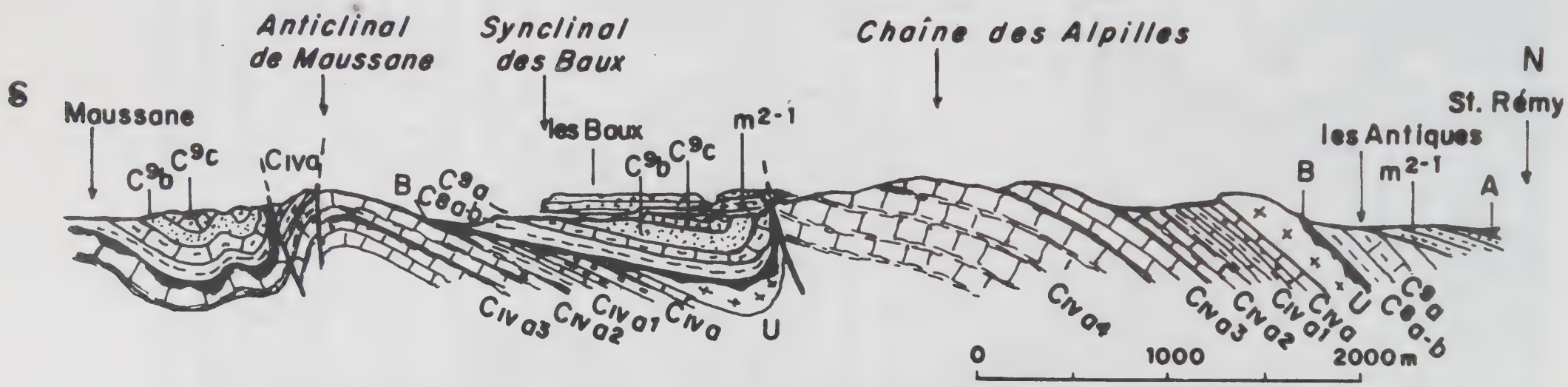
En outre, c'est aux Baux que Boehm (1925) met en évidence le monohydrate d'alumine, qu'il appelle "bauxite" et pour qui de Lapparent (1930) propose le terme, qui lui est resté, de boehmite.

Cette boehmite, de Lapparent l'identifie au microscope dans toutes les bauxites provençales et Hocard confirme cette détermination au moyen de la diffraction des rayons X. Orientée E-W, inscrite dans une triangle limité au S par la plaine de la Crau, à l'W, par le Rhône et à l'E par la Durance, la chaîne des Alpilles forme un double anticlinal complexe recoupé, au N des Baux par une faille dirigée également E-W (voir coupe fig.III-38). Les affleurements de bauxite sont regroupés dans quatre bandes également orientées E-W, à savoir du N au S :

1) La bande septentrionale s'étendant au S des villes de St Rémy, Eygalières, Orgon. Au S de St Rémy les affleurements sont continus, depuis le Mas de Bovis jusqu'au Château de Roman. Plus à l'E la bauxite apparaît de nouveau au SW d'Orgon, sur le versant N du Défends.

Le minerai de faible puissance n'a jamais été exploité.

ANTICLINAL DOUBLE DES ALPILLES COUPE NS
D'après Gouvernet, Guieu, Rousset



CIVa4 à CIVa : Hauterivien supérieur - U : Urgonien - C^{8a-b} : Valdo-Fuvélien - C^{9a} : Bégudien
C^{9b-c} . Rognacien inférieur et supérieur - m^{2-1} : Burdigalien - B : Bauxite
A : Alluvions et formations de pentes.

Fig. III-38

2) La bande centrale affleure sur le flanc S du synclinal des Baux qui correspond d'ailleurs au versant N de l'anticlinal de Maussane. Les mines de bauxite y sont nombreuses, depuis les Canonettes à l'W, Manville au centre et le Mas rouge à l'E. Les seules exploitations actuelles, dans les Alpilles, sont celles du Mas rouge et celles des Canonettes, cette dernière étant bien connue par l'opposition récemment soulevée contre son exploitation.

3) La bande méridionale affleure tout le long de l'anticlinal de Maussane ; son extrémité occidentale dépasse le Moulin de Manville. et, vers l'E le minerai apparaît encore après le Destet.

4) La quatrième bande, encore plus au S, affleure sur le versant N du Défends de Sousteyran, mais avec une puissance et une extension très réduite (une petite exploitation ancienne est localisée à Parizot).

Dans les Alpilles, la bauxite repose sur un mur hauterivien supérieur, sauf dans la bande N où le mur est urgonien (urgonien S.L.) Par contre le toit est toujours valdo-fuvélien.

III-4-3-3-2. - Gisements étudiés.

Nous avons étudié deux coupes, le Moulin de Manville (bande méridionale) et la carrière de Manville (bande centrale) : c'est-à-dire les bandes les plus importantes, sur chacun des deux versants de l'anticlinal de Maussane.

III-4-3-3-2-1. - *Le moulin de Manville*.

Au Nord de Maussane, sur la bordure méridionale des Alpilles, la couche de bauxite s'étale sur une dizaine de km avec une puissance irrégulière. Le mur, hauterivien supérieur, présente un très fort pendage, presque vertical, imposé par le pli-faille déversé vers le S, affectant l'anticlinal de Maussane (voir fig.III-38).

D'une façon générale, le mur irrégulier, très corrodé, est recouvert par un placage rouge très dur de pseudobauxite colmatant les infractuosités des calcaires, surmonté à son tour par une bauxite rouge devenant rapidement pisolithique, moins compacte vers la base, mais passant vers le sommet à un niveau très dur et à pisolithes plus grossiers.

Au voisinage du toit, le minerai devient très hétérogène, il prend des teintes bigarrées qui vont du blanc au rouge violacé, formations décrites par de Lapparent sous le nom de bauxite tigrée ou flammée.

Le contact de la bauxite et du toit calcaire n'est pas franc, en raison d'un déplacement du toit sur le minerai.

Les premières couches valdonniennes contiennent des passées bauxitiques remaniées sous forme de gros galets mous, conglomératiques, enrobés d'un ciment ocre, friable, de nature gréseuse fine.

Secondairement, l'hématite vient parfois cristalliser autour de ces blocs dessinant une ou plusieurs couches concentriques noirâtres ; localement des oxydes de fer encroûtent la surface plus ou moins ravinée de ces premiers niveaux détritiques.

L'ensemble du toit est affecté de plissements en sorte qu'en certains endroits il donne l'impression d'être le mur de la bauxite.

III-4-3-3-2-1-1. - *Description minéralogique* :

- Le mur. Il s'agit de calcite contenant une très faible fraction insoluble à l'acide chlorhydrique (boue rouge inorganique + matière organique noire). Cette boue rouge est constituée de quartz, de kaolinite et de traces d'illite ; cette couleur doit être due à des oxydes de fer amorphes car, après traitement thermique à 750°C on identifie nettement de l'hématite.

Le mur, très corrodé comme nous l'avons dit, est souvent recouvert de fins encroûtements ocreux, correspondant au mélange kaolinite + goethite + anatase.

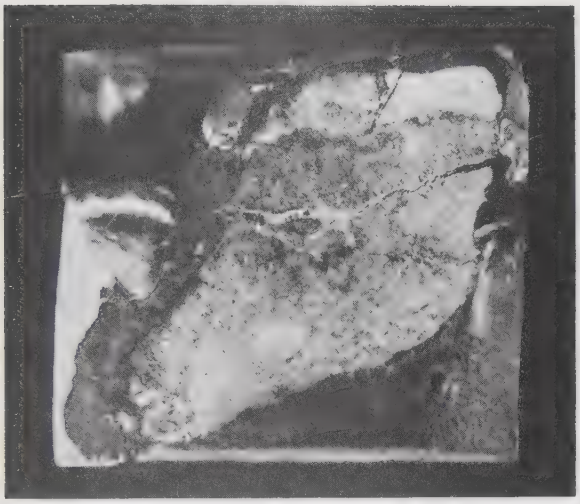
Dans certaines zones cet encroûtement est noir, friable et son épaisseur peut atteindre 2 cm, l'analyse aux rayons X donne :

- minéraux majeurs : lithiophorite + kaolinite.
- minéraux mineurs : quartz, illite, anatase.

- La pseudobauxite. Elle constitue généralement la base de la masse bauxitique, mais elle n'est bien visible que là où le mur n'est pas encroûté ; elle tapisse alors directement le mur. Sur la photo de la figure III-39 on voit la pseudobauxite d'une épaisseur moyenne de 4 à 5 mm, emballant des fragments de mur. On a nettement l'impression que cette pseudobauxite a été déposée en milieu aqueux. D'après les rayons X il s'agit d'un mélange kaolinite + hématite, sans trace d'alumine libre. La kaolinite est particulièrement bien cristallisée, autant qu'un flint puisque l'indice i est égal à 1,40.

PSEUDOBAUXITE DES ALPILLES

(Moulin de Manville)



X 1

Les deux photos représentent la même section polie d'un échantillon enrobé dans du polyester.
La pseudobauxite (à gauche) épouse parfaitement la surface du calcaire du mur, dont elle emballe, localement des éléments.

X 5

Fig. III-39

Par ailleurs l'hématite est substituée à 6,5 %.

- La bauxite. Sa composition minéralogique est très classique : boehmite + kaolinite + hématite + anatase, mais les teneurs relatives sont très variables, d'un point à un autre, latéralement ou verticalement. On constate toutefois une nette tendance à la prédominance de la kaolinite vers le toit ; c'est dans cette zone d'ailleurs que l'on note la présence fréquente de goethite. Dans ce cas il y a corrélativement disparition de l'hématite, ce qui donne à penser que la goethite s'est formée aux dépens de l'oxyde anhydre.

La cristallinité de la kaolinite est médiocre (i = 1,0 en moyenne) et l'hématite est substituée à 7 %. Après concentration préalable, de l'illite a pu être décelée.

III-4-3-3-2-2. - *La Carrière de Manville*.

La bauxite qui affleure sur la retombée N de l'anticlinal de Maussane est moins étendue que celle de la bande méridionale mais elle est beaucoup plus puissante et son épaisseur peut atteindre 20 m à l'W, aux Canonettes.

Le gisement étudié correspond à une ancienne exploitation, dite la "Carrière de Manville", un peu à l'W du Château de Manville. Le mur n'est pas redressé, comme sur le versant S ; sa pente vers le N est de l'ordre de 35°. Les calcaires zoogènes de l'Hauterivien forment de gros bancs érodés en bosselures qui sculptent leur surface ; celle-ci est généralement recouverte d'encroûtements ferrugineux ou manganésifères. La bauxite débute par une pseudobauxite d'environ 2 cm d'épaisseur, localement pisolithique, à zonation blanche, qui passe vers le haut à une bauxite dure à inclusions blanches.

Ces différents niveaux sont recoupés par une poche de calcite pulvérulente blanchâtre, qu'on peut considérer comme une précipitation chimique secondaire, colmatant les fissures de la roche bauxitique et nettement postérieure à la formation du minerai.

Vers le sommet de la carrière, apparaissent des niveaux blanchâtres et jaunâtres, déferrifiés.

Ils sont recoupés par des poches secondaires, sous forme de veines plus ou moins régulières mais bien délimitées de coulées rose lie de vin. Cet ensemble se rapproche du type de bauxite flammée décrit par de Lapparent.

Le toit débute par une formation marneuse et marnogréseuse au sein de laquelle on trouve de nombreuses masses concrétionnées (pisolithes) à enveloppe calcaire et gréseuse.

III-4-3-3-2-2-1. - *Description minéralogique* :

- Le mur. Ses caractéristiques minéralogiques sont très proches de celles du gisement précédent : il en est de même pour les encroûtements ocreux. Par contre, la croûte manganésifère y est différente car sa composition est, généralement la suivante :

  - minéraux majeurs : kaolinite + lithiophorite + todorokite (voir fig.II-24).
  - minéraux mineurs : quartz + illite.

Mais on observe des variations latérales, caractéristiques surtout par l'absence de la lithiophorite.

- La pseudobauxite. Sa composition minéralogique est analogue à celle du Moulin sauf dans les zones où elle est déferrifiée ; dans ce cas elle est blanche et l'hématite a complètement disparu.

- La bauxite. Du fait de phénomènes épigénétiques très importants, sans doute, rendus possibles par une tectonique beaucoup plus calme ; cette bauxite est très différente de celle du versant S de Maussane.

La partie inférieure du minerai, rouge, pisolithique, a une composition minéralogique classique (boehmite + hématite substituée à 7 % + kaolinite mal cristallisée (i = 1,0)) ; mais elle contient des inclusions blanches correspondant à un mélange kaolinite + gibbsite, c'est-à-dire que la boehmite et l'hématite ont disparu.

En outre, dans la zone supérieure, la masse bauxitique normalement rouge contient des poches de calcite pulvérulente analogue au mondmilch. Il s'agit d'une calcite finement cristallisée, avec des cristallites d'une taille moyenne de 10 µ.

La bauxite flammée de la zone terminale est totalement déferrifiée puisqu'elle ne contient plus d'hématite et correspond au mélange gibbsite + boehmite, la kaolinite étant absente.

Quant aux veines roses qui recoupent ce niveau de bauxite flammée, elles correspondent au mélange boehmite + kaolinite avec traces d'hématite, il s'agit donc d'une déferrification sans transformation de boehmite en gibbsite.

III-4-3-3-3. - Conclusions.

Par rapport aux bauxites du Var, celles des Alpilles offrent certaines caractéristiques originales, à savoir :

1) la présence fréquente à la base de la bauxite d'une pseudobauxite dont la kaolinite est particulièrement bien cristallisée (i = 1,40 au lieu de 1,1 pour le Var).

2) des phénomènes épigénitiques très importants : déferrification dans de larges zones et, surtout, présence de gibbsite qui n'est plus limitée à de petites poches, comme dans le Haut-Var (après notre étude (Duboul-Razavet et Périnet, 1961 ; Caillère et Pobeguin, 1965) ont identifié également de la gibbsite dans d'autres affleurements des Alpilles.

Remarque. C'est dans cette première étude sur les bauxites des Alpilles que nous avions proposé la notion de pseudobauxite et l'hypothèse d'une genèse de la boehmite par altération directe, de la kaolinite, la gibbsite résultant d'un phénomène secondaire (l'attaque de la boehmite). Tous ces éléments ont été développés aux cours d'études ultérieures.

III-4-3-4. - Les petits gisements du Sud de la Durance.

Remarque : Cette étude a été réalisée avec A. Yoro (1973) et en collaboration avec l'équipe "Altération des roches, Sédimentologie continentale, Morphologie" du Laboratoire de Géologie appliquée, Université de Provence.

Les gisements sont groupés dans une bande de 50 km de long sur 10 km de large, d'axe ESE-WNW (voir fig.III-37).

Les coordonnées Lambert sont les suivantes :

a) Carte de Salon au 1/50.000 ; La Roque d'Anthéron :
x = 841,8 ; y = 161,5 ; z = 200.
Lambesc : x = 834,2 ; y = 153,2 ; z = 110.
Saint-Estève-Janson : x = 846,6 ; y = 158,5 ; z = 193.

b) Pertuis au 1/50.000. Meyrargues : x = 857 ; y = 152,5 ; z = 285.
Clos Madame : x = 862,8 ; y = 149,5 ; z = 550.

Jouques : x = 870,0 ; y = 153,7 ; z = 360.

c) Aix au 1/50.000. Puits de Rians : x = 874,0 ; y = 146,0 ; z = 449.

III-4-3-4-1. - La bauxite de la Roque d'Anthéron.

Elle est localisée à l'Est de la Roque d'Anthéron (sigle L.R. dans la fig.III-37), près de l'ancienne abbaye de Silvacanne.

Un important remplissage de poche karstique est connu depuis longtemps sur le flanc nord de la chaîne des Costes. Le mur constitué par un calcaire gris de l'Hauterivien supérieur, présente un pendage N. Il est corrodé et rubéfié au contact de la bauxite.

La minéralisation présente, à la base, sur une épaisseur de 4 à 5 m un faciès classique ; elle passe à un matériau d'aspect différent, dont la coloration n'est plus uniformément rouge, mais jaune. Dans la partie supérieure, la bauxite s'imbrique avec des éléments du toit rognacien ; le passage se fait, soit normalement, soit par l'intermédiaire d'écailles horizontales.

Le toit est constitué par des calcaires marneux, jaunes, du Rognacien supérieur contenant des débris de Bauxia.

L'ensemble du gisement a été affecté de tassements compliqués par une faille plate au contact du toit.

La composition minéralogique est analogue à celle des bauxites des Alpilles : boehmite, gibbsite, hématite substituée à 8 à 9 % en alumine, kaolinite mal cristallisée (i = 0,95), anatase, rutile, goethite et illite décelée après concentration.

La particularité remarquable de la partie inférieure du minerai est l'absence de la kaolinite ; la teneur en boehmite y est nettement supérieure à celle de la gibbsite.

La partie supérieure est caractérisée par la présence de calcite et une teneur en gibbsite importante (la boehmite étant absente) ; on y trouve de la kaolinite mal cristallisée.

L'absence de ce dernier minéral dans la tranche inférieure est un fait exceptionnel pour une bauxite provençale ; une bauxitisation totale, transformant en boehmite l'intégralité de la kaolinite est très vraisemblable.

Quant à la formation de la gibbsite, il s'agit certainement d'un phénomène secondaire dû à une dissolution de l'alumine, probablement à partir de la boehmite, par des eaux ayant traversé les calcaires lacustres du Rognacien, dont la teneur en matière organique est suffisante pour obtenir une complexation de l'alumine.

On doit noter d'ailleurs que les cristaux de gibbsite sont beaucoup plus gros que ceux de la boehmite (entre 100 et 1000 µ au lieu de 1 µ pour la boehmite).

III-4-3-4-2. - La bauxite de Lambesc.

Deux km au SW de Lambesc (voir fig.III-37), un gisement est signalé sur la feuille de Salon au 1/50.000 dont les indications ne concordent d'ailleurs pas avec nos observations. Une poche relativement importante est creusée dans les calcaires barrémiens à faciès urgonien. Ce mur est redressé et écaillé dans la partie méridionale. Le remplissage bauxitique est partiellement recouvert, dans la zone septentrionale, par des calcaires gris beige, en bancs épais.

Il s'agit d'un faux toit hauterivien, bréchique à sa base, et dont la mise en place est à rapporter à la phase tangentielle provençale.

Les calcaires très diaclasés du mur sont surmontés par une bauxite pisolithique très classique (boehmite, kaolinite, hématite, anatase et rutile) ; l'illite a été décelée après traitement thermique. Les pisolithes ont également une composition classique (absence de boehmite, cortex de goethite).

La kaolinite est mal cristallisée (i = 0,90) et l'hématite est substituée à 9,75 % d'alumine.

Dans la zone supérieure, la bauxite est nettement remaniée ; elle ne contient plus de pisolithes mais on y remarque des fragments de mur et des cristaux de calcite. La composition minéralogique de la matrice est différente de celle de la bauxite inférieure ; la teneur en boehmite y est beaucoup plus faible et il s'y ajoute de la calcite ; il semble donc qu'il y ait non seulement un apport de calcite provenant du mur mais aussi un enrichissement en kaolinite (resilisification de la bauxite ou apport d'argilite).

III-4-3-4-3. - La bauxite de Meyrargues.

Elle est localisée immédiatement au S de Meyrargues (voir ffg.III-37).

A l'extrémité ouest de l'anticlinal faillé du Concors, allongé NW-SE, une grande carrière de calcaire montre un dispositif diaclasé en escalier rempli d'un matériel bauxitique rouge. Cette poche est située au point de rencontre de deux failles orthogonales orientées sensiblement EW et NS. Le mur constitué par des calcaires gris berriasiens a un pendage N ; il est très altéré et rubéfié au contact de la bauxite.

Cette poche ne comporte aucun toit.

La bauxite repose sur le calcaire par l'intermédiaire d'une pseudobauxite, que l'on retrouve d'ailleurs dans le haut du gisement.

La bauxite est constituée par le mélange habituel boehmite, hématite, kaolinite avec traces d'illite, d'anatase, de rutile et de goethite. Il s'agit d'une bauxite argileuse du fait de la forte teneur relative en kaolinite. Cette dernière est mal cristallisée (i = 0,95) ; l'hématite est substituée à 11,75 % d'alumine.

Quant à la pseudobauxite, elle est totalement dépourvue de boehmite, et constituée par un mélange de kaolinite, d'hématite et de fluorure d'aluminium. Les oxydes de titane sont visibles après concentration. La cristallinité de la kaolinite est bonne (i = 1,25).

III-4-3-4-4. - La bauxite du Clos-Madame.

Dans le massif du Concors, nous avons étudié le plus grand des deux petits gisements signalés au SE de Meyrargues, sur la feuille de Pertuis au 1/50.000. Au lieu dit "Le Clos-Madame", une poche creusée le long d'une faille affectant le Portlandien, est remplie d'une bauxite rouge graveleuse contenant de gros nodules ferrugineux ; il n'y a pas de toit. Le mur, constitué par les calcaires blancs à faciès tithonique, est très corrodé et rubéfié au contact du matériau bauxitique. Ce dernier présente la constitution minéralogique suivante : boehmite, hématite, kaolinite, anatase et rutile ; mais la teneur en boehmite est très faible (10 % en moyenne), ce qui correspond à une argile bauxitique. Après attaque sodique, l'illite est reconnue. Par ailleurs, on note la présence inhabituelle du quartz.

Quant aux nodules ferrugineux, ils sont totalement dépourvus de boehmite. Les minéraux majeurs sont : l'hématite (prédominante) et la kaolinite ; goethite et illite sont moins bien représentées. L'anatase n'est pas observée, ce qui peut s'expliquer par la faible teneur relative de la fraction argileuse. Pour l'ensemble du matériau bauxitique, l'hématite est substituée à 9,75 % d'alumine et la kaolinite est moyennement cristallisée (i = 1,0), ce qui correspond à un cas intermédiaire entre la bauxite et la pseudobauxite.

III-4-3-4-5. - La pseudobauxite de Saint-Estève-Janson.

Signalée par le sigle S.E., fig. III-37, une poche creusée dans le calcaire hauterivien est remplie partiellement par une pseudobauxite; Roch (1959) avait estimé qu'il s'agissait d'une vraie bauxite, mais Rousset (1968), après analyse chimique et minéralogique, avait conclu à la présence d'argilite kaolinique, ce qui a été confirmé par Périnet et Lafont (1973).

Cette pseudobauxite est remaniée, car, à la classique séquence kaolinite + hématite, s'ajoute une teneur importante de calcite, plus faible de quartz ainsi que du fluorure d'aluminium. Après concentration on décèle la présence d'anatase, de rutile et d'illite. La boehmite est totalement absente. La kaolinite est bien cristallisée (i = 1,30) et l'hématite substituée à 9,75 %.

III-4-3-4-6. - La pseudobauxite de Jouques.

Signalées par le sigle J, fig.III-37, de petites poches creusées dans le calcaire beige de l'Hauterivien supérieur sont remplies d'un matériau d'aspect bauxitique, formant des blocs séparés par des argiles rouges, meubles. La composition minéralogique est celle d'une pseudobauxite kaolinite, hématite, anatase, rutile, avec en plus du quartz et du fluorure d'aluminium.

L'attaque sodique permet de déceler un peu de boehmite, de l'illite et de la goethite.

La kaolinite est bien cristallisée (i = 1,35 et l'hématite est substituée à 7,2 %.

III-4-3-4-7. - La pseudobauxite de Puits de Rians.

Elle est localisée dans le massif de Ste Victoire, au S de Rians (sigle P.R., fig.III-37).

Un matériau bauxitique affleure dans une structure synclinale redressée à la verticale. Le calcaire gris portlandien du mur devient bréchique au contact de la bauxite. Cette dernière présente un faciès conglomératique, avec des fragments de calcaire du mur. Près du toit (calcaire gris valdonnien) le matériau devient nettement argileux. Les caractéristiques sont celles d'une bauxite argileuse imprégnée de calcite, car, après décalcification, on obtient la classique association minérale : kaolinite, boehmite, hématite avec prépondérance de la kaolinite qui est mal cristallisée (i = 0,95).

L'hématite est substituée à 10 %. Après attaque sodique, on peut mettre en évidence de la goethite, de l'illite, de l'anatase et du rutile.

L'argilite au contact du toit est constituée par un mélange de calcite, d'hématite substituée à 10 % et de kaolinite bien cristallisée (i = 1,3). Après concentration, on peut déceler de l'anatase et de l'illite.

En résumé il s'agit d'une bauxite argileuse passant à une pseudobauxite, le tout épigénisé par de la calcite.

III-4-3-4-8. - Conclusions.

L'ensemble des petits gisements de bauxite étudiés contient un matériau analogue à celui des gisements majeurs des Alpilles. Boehmite, hématite et kaolinite en constituent l'essentiel alors que la gibbsite, lorsqu'elle apparaît, résulte de phénomènes épigénitiques secondaires.

Les minéraux titanés, la goethite et l'illite sont généralement présents.

La kaolinite et l'hématite (substituée à 10 % en alumine, en moyenne) sont toutes deux mal cristallisées.

Quant à la pseudobauxite elle présente les mêmes caractéristiques minéralogiques que celle du Var mais la cristallinité de la kaolinite y est encore supérieure avec i = 1,40 en moyenne au lieu de 1,05 à 1,10.

III-4-3-5. - Les sables ocreux d'Apt et de la Bédoule.

Les ocres d'Apt sont localisées sur la bordure septentrionale du bombement durancien alors que les sables de la Bédoule sont situés

nettement au Sud.

Il ne s'agit pas là de bauxites mais de formations également latéritiques et sans doute contemporaines (période albo-cénomanienne), d'où l'intérêt d'une étude comparative.

Dans ce courtchapître nous nous limiterons à un examen minéralogique succinct.

III-4-3-5-1. - Les ocres d'Apt.

Elles avaient fait l'objet d'une étude minéralogique et sédimentologique (Blanc et Périnet, 1963 et 1964) ; nous avions constaté, en ce qui concerne la fraction argileuse, que l'illite avait une répartition stratigraphique beaucoup plus étendue que la kaolinite.

Une étude radiocristallographique comparative des sables jaunes et rouges de Roussillon a été reprise, avec les méthodes mises au point pour les bauxites.

Le quartz, minéral prédominant, est très gênant car ses raies de diffraction masquent celles des autres constituants ; nous l'avons donc éliminé par sédimentation.

La constitution minéralogique de la fraction fine est alors la suivante :

1 - ocre jaune : illite très mal cristallisée (n_a = 21) + goethite alumineuse (substitution à 6 - 7 %) - teneur en chrome 195 p.p.m.

2 - ocre rouge : kaolinite très bien cristallisée (i = 1,32) + goehtite alumineuse (6 à 7 %) + hématite alumineuse + fluorure d'aluminium - teneur en chrome 335 p.p.m.

Remarque 1 : La présence de goethite rend impossible une évaluation précise de la teneur en alumine de l'hématite.

Remarque 2 : La composition minéralogique de l'ocre rouge est proche de celle d'une pseudobauxite, avec bien sûr, le quartz en plus.

A ce sujet nous avons constaté la présence dans les ocres jaunes de concrétions se présentant sous forme de grosses pisolithes d'environ 1 cm de diamètre et de constitution minéralogique suivante :

- minéral majeur : goethite.
- traces de quartz, illite, kaolinite.

Le processus de concrétionnement a donc abouti à une concentration du fer, et surtout, fait le plus remarquable à une élimination presque totale du quartz.

III-4-3-5-2. - Les sables ocreux de la Bédoule.

Au cours d'une étude radiocristallographique de sables ocreux du Cénomanien inférieur et supérieur prélevés par J. Philip, à la Bédoule, notre attention a été attirée par la composition de sables rouges présents dans les sables jaunes du Cénomanien inférieur.

La constitution minéralogique est la suivante (après élimination du constituant principal, le quartz) :

1 - sables jaunes : minéraux majeurs : montmorillonite + goethite alumineuse (6 à 7 %) - traces de kaolinite, illite, - teneur en chrome nulle.

2 - sables rouges : minéraux majeurs : hématite alumineuse + goethite alumineuse (6 à 7 %) - traces de kaolinite, illite, montmorillonite - teneur en chrome nulle.

Ainsi, pour ces sables rouges, la seule caractéristique commune avec une pseudobauxite est la présence d'hématite alumineuse.

III-4-3-5-3. - Conclusions.

Les sables ocreux rouges de Roussillon présentent une constitution minéralogique proche de celle d'une pseudobauxite, avec le quartz en plus, et qui a été éliminé, très localement, dans des concrétions.

---0---

- QUATRIEME PARTIE -

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

IV - CONCLUSIONS GENERALES.

Dans ce travail, nous avons d'abord exposé le problème des bauxites du midi de la France, en ce qui concerne l'aspect génétique ; puis avant d'entreprendre l'examen minéralogique de quelques gisements provençaux, nous nous sommes efforcés d'améliorer les méthodes radiocristallographiques pour les adapter à l'étude d'un matériau bien particulier.

Ce chapitre des conclusions générales sera donc, logiquement, divisé en trois paragraphes.

- les méthodes d'étude ;
- la minéralogie de quelques gisements bauxitiques provençaux ;
- la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

IV-1 - Les méthodes d'études.

L'analyse thermique différentielle et les analyses élémentaires n'étant utilisées qu'à titre complémentaire, il s'agit des méthodes de diffraction des rayons X. Ces dernières peuvent être regroupées en deux parties : l'identification minéralogique, d'une part, la détermination de la cristallinité d'autre part.

D'une manière générale, nous nous sommes efforcés d'expliciter les techniques opératoires, de les normaliser, en sorte que les résultats obtenus puissent être discutés, comparés avec ceux des autres chercheurs.

IV-1-1. - Identification minérale :

Dans cette partie, outre la classique identification radiocristallographique, nous pouvons mentionner 4 études :

1 - Dosage diffractométrique du quartz, de la calcite et de la dolomite :

Nous avons énoncé puis explicité la méthode du dosage unique au moyen de l'étalon interne.

2 - Evaluation du pourcentage d'alumine substituée dans l'hématite :

Nous avons déterminé au préalable les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses de synthèse.

Constatant que ces paramètres étaient liés par une loi simple à la teneur en alumine, nous avons préconisé, pour l'hématite des bauxites, le calcul de la distance réticulaire du plan $(_{10}.4)$ avec étalon interne NaCl ou celle du plan $(_{20}.4)$, avec étalon interne quartz.

3 - Identification minéralogique du manganèse.

Nous avons montré qu'avec un appareillage adapté (anode de fer pour une chambre à film, monochromateur arrière pour un diffractomètre), cette identification était possible grâce à des traitements préalables : attaque sodique pour détruire la kaolinite et utilisation du diméthysulfoxyde pour différencier cette même kaolinite de la ranciéite.

4 - Mise en évidence des minéraux mineurs.

Nous avons constaté que, pour déceler un minéral en très faible teneur, le film de rayons X était plus efficace que le diffractogramme ; par ailleurs il y a intérêt à prendre 2 poses, l'une avec l'échantillon tournant, l'autre avec l'échantillon fixe ; en effet, dans le deuxième cas, la présence de minéraux à grosse cristallites est révélée par une ponctuation des raies Debye-Scherrer.

Mais, pour reculer les limites de détection, un traitement préalable, thermique ou chimique, est indispensable.

Une cuisson à 550°C pendant 3 h permet généralement de mettre en évidence mica, anatase et rutile.

En cas d'insuccès, on peut procéder à un traitement chimique, l'attaque sodique avec NaOH/2N bouillant, très efficace pour les fortes teneurs en kaolinite. Malheureusement cette opération est longue car il est difficile d'éviter la formation gênante d'hydroxysodalite (il faut utiliser une grande quantité de réactif, proportionnellement à la teneur relative en kaolinite).

Le mica, la goethite, l'anatase, le rutile, la boehmite et le diaspore peuvent être décelés par ce traitement chimique. Si l'on fait suivre ce dernier d'un traitement thermique à 500°C, mica et oxydes de titane apparaîtront mieux.

IV-1-2. - Détermination de la cristallinité.

Nous pouvons mentionner 2 études :

1 - Mise en forme de la méthode d'estimation de l'état cristallin de l'illite ; elle permet de comparer des illites plus ou moins altérées.

2 - Mise au point de l'évaluation de la cristallinité de la kaolinite.

Cette technique permet de classer des kaolins grâce au calcul de "l'indice Bates-Hinckley" (mesure de résolution des raies $(_{1}\bar{1}_{0})$ et $(_{11}\bar{1})$.

IV-2. - La minéralogie de quelques gisements de bauxite provençaux.

Les techniques opératoires mentionnées ci-dessus, exigeant un temps très long, n'ont été appliquées complètement qu'à 2 gisements du Var, celui de Peygros et celui de Villecroze. Les autres prélèvements ont été l'objet d'examens moins approfondis.

Des résultats nouveaux ont pu être mis en évidence, soit au niveau des minéraux considérés individuellement, soit au niveau des associations minérales, c'est-à-dire, en fait, des formations géologiques.

IV-2-1. - Les faits nouveaux concernant les minéraux.

Nous donnons ci-dessous les principaux résultats :

1 - Le mica est présent dans toutes les bauxites et pseudobauxites du Var et des Bouches du Rhône ; il est étroitement lié à la kaolinite et en teneur beaucoup plus faible que cette dernière ; on n'arrive plus à déceler le mica quand la proportion de kaolinite est inférieure à 15 % environ. Mais, dans les pseudobauxites, la fraction micacée est relativement très faible, vu la teneur importante en kaolinite.

A noter que, dans la fraction argileuse du mur et dans les argiles molles qui, fréquemment, s'interposent entre le mur et la bauxite le mica est plus abondant que la kaolinite.

2 - Le titane est également présent partout : la teneur en TiO_2 qui est de l'ordre de 0,3 % dans les argiles molles, comme d'ailleurs dans de nombreuses formations argileuses, est rarement inférieure à 1,3 % dans les pseudobauxites ; elle y est souvent de 2 à 3,5 % comme dans les

bauxites. C'est toujours l'anatase qui a été mise en évidence, le rutile n'étant pas systématiquement décelé.

3 - Partout, l'hématite et la goethite contiennent de l'alumine dans leur réseau.

4 - L'hématite est toujours mal cristallisée.

5 - L'état cristallin de la kaolinite est médiocre dans les bauxites, bon dans les pseudobauxites, excellent dans les flints ; cependant nous avons trouvé, dans le Var, des kaolins proches des flints par leur manque de plasticité, mais qui s'en éloignent par leur mauvaise cristallinité et pour lesquels nous proposons le terme de "pseudoflint".

6 - Le manganèse est cristallisé sous forme de todorokite et de lithiophorite.

7 - Du flurorure d'aluminium a été fréquemment décelé dans la zone inférieure de la bauxite.

IV-2-2. Les faits nouveaux concernant les formations lithologiques.

Le fait essentiel nous semble être la notion de pseudobauxite.

Ce terme que nous avions utilisé dès 1959 ne s'est pas imposé rapidement et ce n'est qu'en 1971 qu'il a été proposé, à Léoben au colloque I.C.S.O.B.A. (Comité International pour l'Etude des bauxites, des Oxydes et hydroxydes d'Aluminium).

L'utilisation du terme "pseudobauxite" évite des confusions car, pour désigner des formations rouges, soit à la base des gisements de bauxite, soit dans leur voisinage, en position bauxitique, on trouve dans la littérature des expressions telles que : argile, argilite, et même aramonite.

Or, en fait, il existe deux formations très distinctes :

A - La pseudobauxite, liée génétiquement à la bauxite ; c'est une roche compacte, rouge, constituée essentiellement d'hématite, et de kaolinite bien cristallisée.

B - Les argiles de décalcification, de couleur rouge, jaune ou grise, compactes uniquement si elles sont sèches, et contenant toujours de l'illite et de la goethite.

IV-2-3. Approche synthétique de la minéralogie des bauxites provençales.

Il s'agit d'un récapitulatif sommaire de l'ensemble de nos résultats :

1 - Dans tous les gisements étudiés, l'association minéralogique cardinale est : l'hématite + boehmite + kaolinite + anatase.

La teneur en hématite oscille autour de 20 %, celle de l'anatase de 3 %, la teneur globale en boehmite + kaolinite est pratiquement constante ; pour schématiser, la bonne bauxite correspond à 10 % de kaolinite + 70 % de boehmite ; quand la proportion de boehmite diminue, la bauxite devient de plus en plus mauvaise, passant par les stades de bauxite argileuse, d'argile bauxitique, et à la limite, lorsqu'il n'y a plus d'alumine libre, on est en présence de la pseudobauxite.

2 - L'hématite, toujours mal cristallisée, contient de l'alumine dans son réseau, 10 % en moyenne.

- la boehmite est toujours pure et bien cristallisée.

- la kaolinite est mal cristallisée dans les bauxites, bien cristallisée dans les pseudobauxites.

3 - Les minéraux mineurs présents dans tous les gisements sont le rutile et le mica. Le mica est lié à la kaolinite, et en teneur beaucoup plus faible.

4 - Les minéraux épisodiques sont : la gibbsite, la goethite, la todorokite et la lithiophorite (manganèse des zones frontières).

5 - Au point de vue stratigraphique on observe la séquence typique suivante :

- sur un mur calcaire marin souvent dolomitique, rarement marneux, la bauxite git avec interposition, soit d'un matelas d'argiles molles illitiques, soit d'une pseudobauxite.

La zone inférieure du gisement est constituée de mauvaise bauxite, la qualité ne devient correcte que dans la partie médiane.

Vers le haut, la teneur en kaolinite augmente prohibitivement.

- Dans certaines localités le gisement est constituée en totalité par de la pseudobauxite.

IV-3. - Interprétation et discussion de ces résultats :

Nous venons de donner un aperçu schématique de l'ensemble de nos résultats ; nous allons essayer de les interpréter à trois niveaux :

- celui des mécanismes géochimiques,
- celui de l'origine des roches mères,
- celui de la mise en place de la bauxite.

En réalité ces trois domaines sont interdépendants et cette subdivision est certainement arbitraire, mais elle présente l'avantage de faciliter l'exposé.

IV-3-1. - Les mécanismes géochimiques.

Dès les premières études, en 1959, nous est venue l'idée que, lors de la bauxitisation, il y a altération directe de la kaolinite en boehmite, la gibbsite étant due à des phénomènes épigénétiques (comme la goethite, d'ailleurs).

Quant à la pseudobauxite, si elle n'a pas abouti au terme final de la bauxite cela est dû à des circonstances locales (milieu insuffisamment agressif) et surtout au fait que l'excellente cristallinité de la kaolinite a inhibé son altération et donc son passage à la boehmite.

Dans cette hypothèse on peut imaginer une bauxitisation en trois stades successifs :

Le premier conduisant à la latérite primaire, c'est-à-dire l'association kaolinite - goethite.

Le deuxième aboutissant au matériau bauxitique, mélange de kaolinite et d'hématite.

Le troisième, enfin, menant à la formation de la bauxite ou de la pseudobauxite, suivant les conditions d'altération climatique ou bien suivant l'état cristallin de la kaolinite.

IV-3-1-1. - Premier stade : genèse de la latérite primaire.

C'est un fait bien connu de tous les géologues, qu'une accumulation d'argile kaolinique et de fer, est généralement due à des conditions latérisantes, c'est-à-dire à une altération climatique en régime tropical plus ou moins humide.

Les latérites des pays tropicaux ont été l'objet d'un grand nombre de recherches et nous ne citerons, à titre d'exemple, que quelques travaux récents.

D'après Tardy (1969) et Millot (1971), le fer s'accumule dans

une zone climatique intermédiaire entre le climat tropical humide et le climat aride. Pour Nahon (1971), cette concentration d'argile et de fer est un phénomène général qui se développe sous les cuirasses.

Tessier et Triat (1973) précisent, qu'en climat tropical le fer s'individualise généralement sous forme de goethite (en Côte d'Ivoire, par exemple, les falaises de Fresco résultent d'une altération continentale en ocre). Dans d'autres cas, la formation jaune de la vallée du Sénégal, par exemple, plus ancienne (Eocène au lieu de Plio-Quaternaire), on trouve également de l'hématite, mais elle n'est jamais prédominante. Dans le midi de la France, en dehors des zones bauxitiques, des conditions latérisantes ont été mises en évidence, à Apt (Tessier et Triat, 1973), Uchaux (Triat et Médus, 1970) à Mormoiron (Triat et Trauth, 1972).

On peut déduire de tous ces travaux que la latérisation a conduit à un mélange kaolinite + goethite. Il est possible que du fer soit, également, présent sous forme de composés amorphes, difficiles à déceler.

IV-3-1-2. - Deuxième stade : genèse du matériau bauxitique.

C'est l'association minérale ci-dessus qui a évolué, en sorte que toute la goethite s'est transformée en hématite.

C'est là un problème apparemment simple, mais en réalité très complexe et qui n'a été résolu que de manière fragmentaire et confuse.

Une remarque préalable s'impose : dans les formations sédimentaires, l'hématite est un minéral rare, exceptionnel ; la couleur rouge est due, généralement, à la goethite ou à des composés ferrugineux amorphes. C'est un fait bien connu, qu'en broyant une ocre jaune, elle devient rouge.

Si les terres rouges méditerranéennes contiennent parfois des traces d'hématite, par contre c'est la goethite qui est toujours omniprésente (Rousset, 1967).

Le fer se présente normalement sous forme de goethite, dans les sols, les argiles de décalcification ; pourquoi s'individualise-t-il sous forme d'hématite dans les bauxites ? Les géologues invoquent le plus souvent des conditions oxydantes. Par exemple, Hiéronymus (1971) constate, dans les latérites du Caméroun, que l'hématite n'est localisée que dans la zone haute, aérée, du profil.

A notre connaissance, le passage direct de la goethite à l'hématite ne peut être obtenu que par trois moyens :

- chauffage au-dessus de 250°C.
- attaque sodique à chaud.
- broyage.

Le premier procédé, le plus connu, implique des températures dépassant celles auxquelles sont soumis les sédiments, sauf bien sûr, dans les cas de métamorphisme (nous avons ainsi trouvé de l'hématite mêlée à de la calcite dans des calcshistes de Briançon, cette hématite ne présentant d'ailleurs aucune substitution par de l'alumine). Mais dans les bauxites, il est impossible d'envisager un quelconque métamorphisme, dans la région étudiée.

Quant à l'attaque sodique à chaud, elle a permis à Petit et al. (1964) d'obtenir une déshydratation de la goethite ; un traitement chimique aussi drastique ne peut évidemment être invoqué dans les conditions naturelles.

Enfin, au moyen du broyage, Gout (1971) a pu déshydrater de la goethite, mais il s'agit là d'un traitement brutal, à sec, avec un broyeur à billes et il semble douteux, sauf peut être dans certains cas particuliers que l'on puisse envisager un tel processus dans la nature.

Restent donc deux voies possibles :

1 - la mise en solution de la goethite suivie de la précipitation sous forme d'hématite.
2 - un processus récemment proposé par Nalovic et al. (1973) selon lequel une très faible quantité de silice suffirait à mobiliser le fer, sans passer par la mise en solution.

Examinons donc les possibilités de ces deux voies.

IV-3-1-2-1. - *La solubilisation du fer.*

Dans les conditions naturelles, normales, le fer est pratiquement insoluble puisque des valeurs nécessaires de pH inférieures à 3, sont exceptionnelles, et de fait, les eaux de circulation contiennent très peu ou pas de fer du tout. D'après les analyses de la Société des Eaux de Marseille, (voir tableau ci-joint) la teneur en fer de l'eau de la Durance est nulle ; Nicolas et de Kersabiec (1970) ont trouvé, pour deux affluents de la rivière l'Argens, dans le Var, 0,024 mgr/l.

Mais dans certains cas, la présence de matière organique est susceptible de donner naissance à des produits qui réduisent le fer et provoquent sa solubilisation. Ségalen (1964) cite un grand nombre de travaux montrant l'action complexante de toutes sortes de substances organiques (humus, tourbe, paille de riz, luzerne, débris végétaux divers). Le fer ainsi mobilisé peut migrer et se précipiter plus loin par dissociation du complexe.

Cette destruction de la combinaison où est engagé le fer peut se produire par un changement de pH ou du potentiel d'oxydo-réduction. Ségalen (1964) cite encore un grand nombre de recherches à ce sujet.

Mais la littérature est beaucoup plus discrète en ce qui concerne la nature du composé qui précipite. D'après Schwertmann (1971), à partir de l'hydroxyde ferrique amorphe, on obtient un mélange goethite + hématite. La proportion relative des deux espèces minérales dépend du pH, de la vitesse de précipitation et surtout de la présence de matière organique. L'auteur pense que les composés carbonés inhibent l'oxydation et diminuent ainsi la teneur finale en hématite.

En résumé, la mobilisation du fer par la matière organique puis sa précipitation sous forme d'hématite, implique une série de conditions qui n'ont pu être réalisées qu'exceptionnellement ; dans les ocres d'Apt (Périnet, 1957), dans les argiles latéritiques de Mormoiron (Triat, Trauth, 1972), par exemple, le fer se présente sous forme de goethite presque exclusivement.

Pour en revenir aux bauxites, la présence de matière organique a pu être établie de façon indiscutable (Périnet, 1964 ; Nicolas, 1969).

Mais le problème reste entier de savoir si cette matière organique était suffisante pour complexer le fer ; aussi l'idée d'une mobilisation sans passer par la mise en solution est-elle séduisante.

IV-3-1-2-2- *Les complexes silico-ferriques.*

Des études expérimentales en laboratoire ont permis à Nalovic, Henin et Trichet (1973) d'obtenir divers complexes silico-ferriques. Parmi ceux-ci, un type de complexe paraît très intéressant au point de vue genèse des bauxites puisqu'il correspond à de l'hématite dans un état d'extrême division, dispersée par une faible quantité de silice ; le

SOCIETE DES EAUX DE MARSEILLE : QUALITE DES EAUX.

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU

Valeurs enregistrées depuis 1960

		Moyenne	Maximum	Minimum
Température	en °C	12,5	23	0
pH		8,15	8,44	7,9
Résistivité à 20°C	EN Ohms-cm	2.600	3.100	2.200
Résidu sec à 105°C	en mg/l	286	356	226
Dureté TH	en °Français	23	27	18
Alcalinité simple TA	en °Français	0	1,0	0
Alcalinité complète TAC	en °Français	14	17	10
Oxydabilité au permanganate	en mg/l	0,75	1,6	0,1
Calcium	en Ca mg/l	65	84	48
Magnésium	en Mg mg/l	16	26	8
Sodium	en Na mg/l	11	14	8
Potassium	en K mg/l	1,3	1,5	1,0
Fer	en Fe mg/l	0	0,2	0
Manganèse	en Mn mg/l	0	0	0
Aluminium	en Al mg/l	0	0	0
Hydrogénocarbonate	en CO_3H mg/l	171	208	122
Sulfate	en SO_4 mg/l	70	97	35
Chlorure	en Cl mg/l	22	36	14
Silice	en SiO_2 mg/l	7,1	8,5	3,7
Gaz carbonique libre	en CO_2 mg/l	4,7	9	1,2
Azote ammoniacal	en N mg/l	0	0	0
Azote nitreux	en N mg/l	0	0,18	0
Azote nitrique	en N mg/l	0	1,5	0
Chlore libre	en Cl mg/l	0,1	0,2	0

rapport moléculaire SiO_2/Fe_2O_3 est compris entre 0,04 et 0,2, ce qui correspond aux rapports pondéraux 0,015 et 0,075.

Avec le rapport le plus faible, 0,015, et en prenant pour base un matériau bauxitique classique c'est-à-dire, par exemple : 20 % hématite + 80 % kaolinite, cela supposerait la présence de 0,3 % de silice libre.

Cette silice en faible teneur et de surcroît non cristallisée, ne peut être mise en évidence cristallographiquement. Quant à l'analyse chimique elle donne la silice totale.

Il se peut qu'avec la spectrographie infra-rouge on puisse déceler cette silice amorphe après l'avoir concentrée, mais la méthode paraît, à priori difficile à mettre en oeuvre.

Bref, dans l'état actuel de la question, ce mécanisme de mobilisation du fer constitue une hypothèse de travail très plausible.

IV-3-1-2-3. - *Problème de l'hématite alumineuse*.

Nous avons constaté que, dans les formations bauxitiques, l'hématite est toujours alumineuse, confirmant ainsi certaines observations.

Par contre, l'hématite n'est pas alumineuse dans des roches ignées ou métamorphiques que nous avons examinées, à savoir :

- certains calcshistes de Briançon (Hautes Alpes)
- l'hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe), échantillon n°1081254
- l'hématite du Puy de la Tuche, Mont Dore (P.de.D), échantillon n°106.191.

Ces deux hématites proviennent du Muséum National d'Histoire Naturelle.

Il faut signaler que l'échantillon du Mont Dore a, même des paramètres plus grands que ceux de l'hématite pure. En l'absence d'examen approfondi, on peut envisager une solution solide avec l'oxyde de titane comme le suggère Grubb (1970).

De même, pour une hématite provenant d'une latérite de Thiès (Sénégal) et qui nous a été procurée par M. Flicoteaux (Laboratoire de Géologie continentale, Saint Jérôme, Marseille) nous avons trouvé des paramètres encore plus grands.

Il faudrait sans doute un grand nombre d'examen pour voir si la présence de l'alumine est un caractère spécifique lié aux bauxites.

De toute manière, quand on passe d'une goethite alumineuse à l'hématite, celle-ci contient dans son réseau tout ou partie de l'alumine originelle (Grubb, 1971).

- Par ailleurs nous avons constaté que dans tous les échantillons ci-dessus l'hématite était bien cristallisée contrairement à celle des bauxites.

Il semble donc, qu'en Provence, la mauvaise cristallinité soit une caractéristique spécifique des bauxites.

IV-3-1-3. - Troisième stade : genèse de la bauxite ou de la pseudobauxite.

Au cours de cette dernière étape, l'altération climatique, normalement, transforme en boehmite la majeure partie de la kaolinite et il se forme la bauxite proprement dite. Mais si la kaolinite résiste, cette évolution ne se produit pas et le matériau bauxitique reste au stade de la pseudobauxite.

L'idée de ce schéma a commencé à s'imposer à nous en 1959, lors de nos premières études sur les bauxites. Nous avions émis l'idée que, lors de la bauxitisation, il y avait altération directe de la kaolinite en boehmite, la gibbsite étant due à des phénomènes épigénétiques (comme la goethite, d'ailleurs).

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par Pédro et al. (1970) qui ont montré que l'altération allitique, en milieu calcaire, conduisait directement à la boehmite, la gibbsite exigeant un milieu desaturé et relativement acide. Ils ont constaté, par ailleurs, que l'illite s'altérait 3,3 fois plus vite que la kaolinite ; cela explique que, si nous avons trouvé partout du mica, sa teneur est toujours très faible par rapport à celle de la kaolinite.

Ces auteurs ont remarqué, en outre, que c'est la kaolinite la moins bien cristallisée qui s'altère en premier lieu.

Or nous avons mis en évidence la bonne cristallinité systématique de la kaolinite dans les pseudobauxites, alors que cet état cristallin est médiocre dans les bauxites.

D'où l'idée que, si les pseudobauxites n'ont pas abouti au stade final de la bauxite, cela est dû à une résistance exceptionnelle de la kaolinite et non à une ferrallitisation insuffisante ; cette dernière devait être, au contraire, très poussée (faiblesse de la fraction

micacée). Comparativement, pour les ocres d'Apt, formations voisines, l'altération semble avoir été moins drastique car la teneur en illite y est importante (Blanc et Périnet, 1963, 1964).

Remarque : 1 - La bauxitisation par transport de l'alumine en solution paraît peu probable : Nicolas et de Kersabiec (1970) ont montré que les eaux de circulation contiennent très peu d'alumine (et de fer aussi) en solution. Les analyses de ces auteurs conduisent à des chiffres très proches de ceux de la Société des Eaux de Marseille, pour l'eau d'alimentation de Marseille en provenance de la Durance.

Par contre, localement, pour le dépôt de gibbsite, phénomène sans doute épigénétique, on peut évoquer une mise en solution de l'alumine par des acides organiques. Ainsi Huang et Keller (1971, 1972) sont parvenus à dissoudre des teneurs de l'ordre de 80 p.p.m. d'aluminium à partir d'argiles ou de bauxites gibbsitiques et cela au moyen d'acides organiques présents dans l'humus.

Cette relation entre gibbsite et matière organique peut s'observer dans les gisements en bordure de la Durance (Les Alpilles, La Roque d'Anthéron) où la bauxite est recouverte par les formations lacustres du Crétacé supérieur, lesquelles contiennent une teneur appréciable en matière organique.

Quant aux poches du Haut-Var qui contiennent de la gibbsite, elles n'ont pas de toit mais on peut supposer que ce dernier a été enlevé par l'érosion ou bien que les eaux de ruissellement ont pu se charger en matière organique en traversant des zones boisées.

Nous devons toutefois, noter que la présence d'une fraction organique dans les formations du toit ne suffit pas à provoquer la formation de la gibbsite puisque ce minéral est absent à Peygros, bien que le toit valdo-fuvélien, soit riche en matière organique.

2 - Pour Erhart (1968, 1973), le transport d'alumine, en solution, joue un rôle important dans la bauxitisation ; il parle d'une "aluminification engendrée par une pédogenèse podzolique ou marécageuse". Il généralise, en quelques sorte, ce que nous proposons pour expliquer la présence exceptionnelle de la gibbsite, laissant sous silence une question essentielle : pourquoi l'alumine libre se trouve-t-elle sous forme de boehmite ? En outre, il estime que, bauxites et "argilites" (ce que nous appelons pseudobauxites) sont indépendantes génétiquement !

IV-3-1-4. - Remarque concernant la conception des 3 stades.

1) Il est évident que l'hypothèse des trois stades successifs ne doit pas être envisagée d'une manière trop rigide et l'on peut très bien penser, par exemple, que l'altération de la kaolinite en boehmite, soit intervenue avant que le fer ne se soit manifesté sous forme d'hématite.

Mais, dans la succession des phases de la bauxitisation, il est indéniable que tout commence par le phénomène de latérisation et, à ce propos, nous ne voudrions pas omettre de mentionner la théorie, généralement admise, d'Ehrart (1956), celle de la biostasie-rhexistasie:

Pendant la période de biostasie (pédogenèse, en équilibre biologique), les roches sous couvert forestier, sont altérées en sorte que les alcalins et alcalinoterreux sont solubilisés tandis que demeurent en place, fer, alumine et quartz ; ce résidu constitue la latérite.

Au contraire, pendant la période rhexistasique (rupture d'équilibre), la destruction de la forêt provoque l'érosion, et par conséquent, la formation des roches détritiques.

C'est dans la phase de biostasie que se formerait la bauxite.

2) On peut s'étonner de ne pas voir mentionner les témoins des étapes précédant la formation de la bauxite. On est obligé d'admettre qu'ils ont totalement disparu, à moins de considérer certains sables ocreux comme des vestiges prébauxitiques ; il s'agit de sables rouges présents dans les ocres d'Apt (voir chapitre III-4-3-5).

Leur constitution minéralogique est, en effet, très proche de celle d'une pseudobauxite, à cela près que le quartz n'a pas été éliminé, peut être, du fait que sa teneur initiale était trop importante (sauf, localement dans certaines concrétions).

IV-3-2. - Le problème des roches mères.

Nous venons de proposer un schéma du mécanisme de la bauxitisation, où intervient, au départ, une latérite primaire composée essentiellement de kaolinite et de goethite.

On peut se poser la question : d'où vient cette latérite ?

En ce qui concerne la goethite, il n'y a pas de problème puisqu'il s'agit d'un minéral banal, que l'on trouve fréquemment dans toutes les formations géologiques. Il n'est est pas de même de la kaolinite qui est, presque toujours, en teneur relativement faible dans la fraction argileuse des sédiments, à l'exception justement des matériaux latéritiques ou bauxitiques.

Cette kaolinite latéritique ne pouvant être héritée, sinon dans une très faible mesure, il s'agit donc d'une néoformation. Cela implique la présence, dans les roches mères, d'une fraction argileuse suffisante pour fournir la silice et l'alumine nécessaire. Dans nos premières études, nous avions constaté que le calcaire du mur des bauxites contenait des argiles en teneur très faible mais nous pensions qu'un transport à faible distance pouvait rassembler suffisamment de matériaux pour expliquer la présence d'importants gisements de bauxite. Ceci montrait la possibilité d'une hypothèse parauchtoniste mais sans exclure d'autres sources éventuelles.

Ainsi, dans le début de la première partie de notre mémoire, nous avons vu que les formations du Permien, du Trias, du Jurassique moyen et du Crétacé inférieur pouvaient constituer des roches mères très valables. C'est d'ailleurs l'opinion de Nicolas (1969).

Il suffit que ces roches aient été émergées suffisamment longtemps pour pouvoir subir une altération climatique. C'est le cas, notamment, des terres constituant le "bombement durancien". Mais nous ne devons pas exclure des apports en provenance du Sud.

Tempier, par exemple, à partir de l'étude de la fraction quartzeuse du Jurassique provençal, pense à des venues détritiques en provenance de terres émergées au Sud (1973). Il est très possible qu'il s'agisse de l'ensemble corso-sarde, dont nous avons parlé dans la première partie de ce mémoire. Rappelons en outre que, dans les formations détritiques du Valdo-Fuvélien qui constituent fréquemment le toit des bauxites varoises, on trouve des rhyolites identiques à celles du puissant volcan du Monte Cinto, en Corse (il est vrai que ces rhyolites se retrouvent également dans l'Estérel).

Cette provenance méridionale d'une partie des apports expliquerait peut être une différenciation géographique constatée dans la minéralogie des zones bauxitiques, à savoir que la presque totalité de la pseudobauxite se retrouve dans les formations les plus septentrionales

(bordure de la Durance, Haut-Var).

En effet, ce sont les éléments les plus fins qui auraient atteint les zones les plus éloignées des terres méridionales.

IV-3-3. - La mise en place de la bauxite.

Dans ce domaine, la contribution apportée par nos études est très minime car les problèmes d'allochtonie ou de mise en place sont généralement résolus à partir de l'observation macroscopique des textures ce qui n'a pas été l'objet de notre travail.

Nous pouvons seulement dire qu'à Peygros, par exemple, l'allochtonie attestée par la présence générale de galets ou la présence localisée de boehmite feuilletée est confirmée, par ailleurs, par le fait que la kaolinite du mur, trop bien cristallisée, n'a pu être à l'origine de la boehmite.

Finalement, c'est l'hypothèse de l'origine allochtone de la bauxite qui est la plus vraisemblable, avec une origine géographique diversifiée (bombement durancien et massif pyrénéo-corso-sarde) mais sans exclure totalement une contribution de matériaux autochtones.

IV-4 - Récapitulatif.

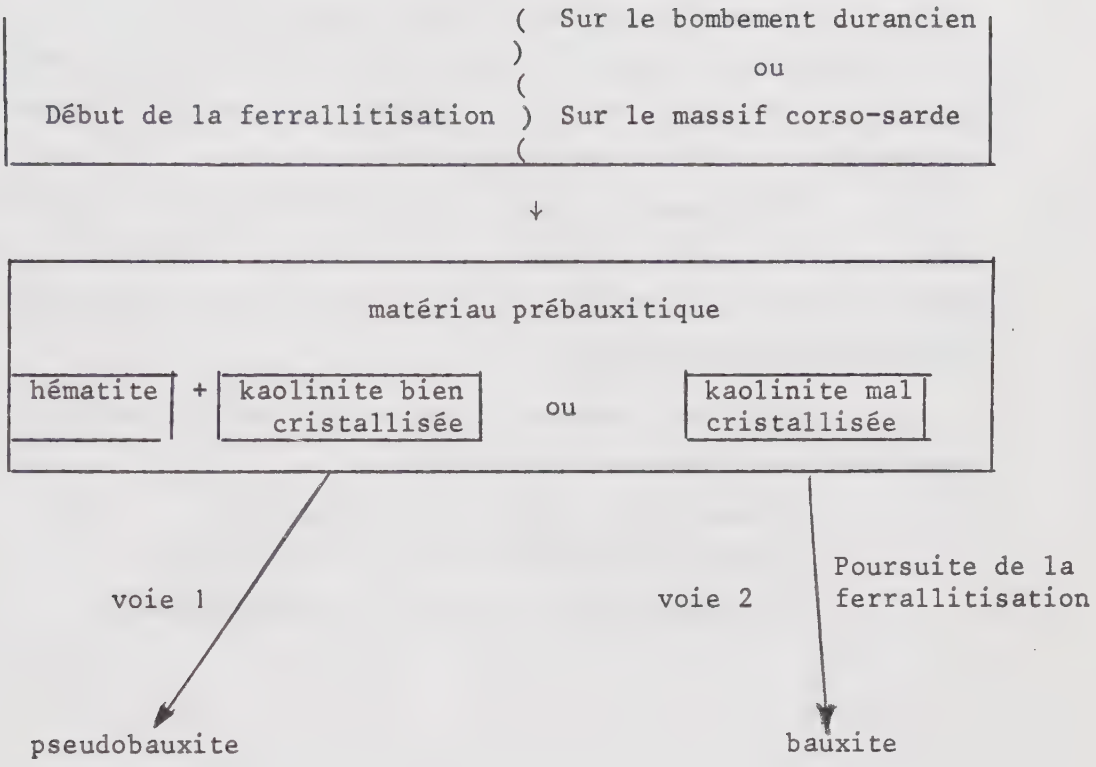
Ainsi, la mise au point de méthodes diffractométriques spécifiques nous a permis de mettre en lumière un fait essentiel :

Les pseudobauxites, appelées improprement "argilites" correspondent à un matériel bauxitique n'ayant pas abouti au stade final de la bauxite, principalement du fait de la perfection de l'état cristallin de la kaolinite.

Si l'on fait abstraction de tous les détails qui estompent les idées principales on peut essayer d'imaginer le processus de la bauxitisation (voir fig.III-40).

Au Crétacé, sur les terres émergées de la Provence Occidentale, un climat tropical humide lessive calcaires et marnes, provoque l'accumulation de fer et la néoformation de kaolins : la latérite primaire à kaolinite + goethite se forme sur une aire très étendue, débordant la zone bauxitifère.

1° GENESE :



2° MISE EN PLACE : Erosion, transport par voie aqueuse et dépôt.

3° DIAGENESE in situ.

SCHEMA DE LA BAUXITISATION

Figure III-40

Simultanément ou postérieurement, dans des conditions de milieu encore mal connues la goethite se transforme en hématite ; c'est la formation du matériau bauxitique à kaolinite et hématite.

A partir de ce stade deux évolutions sont possibles :

- Si la kaolinite est trop bien cristallisée, elle résiste à l'altération et la formation aboutit à la pseudobauxite. Seul le fer participe à une transformation, notamment un concrétionnement (pisolithes) qui confère à la roche une apparence bauxitique.

- Par contre, si la cristallinité est médiocre, la ferrallitisation se développera largement ; la presque totalité de la kaolinite sera transformée en boehmite, la silice résultant de cette évolution étant éliminée par le lessivage.

Plus tard, pendant et après la mise en place de la bauxite, se produiront des phénomènes secondaires :

- formation de gibbsite et de goethite,
- apport de manganèse à la limite du mur,
- resilicification dans la zone supérieure.

---0---

VU et permis d'imprimer

Marseille, le 25 Octobre 1974

Le Président

F. BOREL

- BIBLIOGRAPHIE -

- LES METHODES D'ETUDE -

A - Méthodes générales.

BARDOSSY G., (1965). Expérience dans le domaine de l'analyse quantitative minéralogique des roches par rayons X. Journ.Berg. akadem. 2.

BARDOSSY G., (1966). Les minéraux hydrosilicatés (argileux) de la bauxite. Acta Géol. Hung.X, 234-248.

BARDOSSY G., (1966). A bauxit ásványos összetételének röntgendiffrakciós vizsgálata. Kohászati Lapok 355-363.

BERTRAND A., et LOISEL M. (1961). Analyse quantitative des constituants des minéraux argileux par diffraction des rayons X. Bull.Soc.Fr., Céram. 50, 53-61.

EHRMANN M., (1967). Contrôle de l'épaisseur des dépôts orientés d'argile. D.E.S. Strasbourg.

GARCIA G. and CAMAZANO S., (1968). Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with Dimenthyl-Sulfoxide. Clay Minerals. 7,447.

GERARD-HIRNE J., MERING J., MAUREL P. et NICOLAS J., (1964). Etude de 5 échantillons d'argiles. Bull.Gr.Fr., Argiles, T.XV, p.47 80.

KLUG H.P. and ALEXANDER L.E., (1954). X-ray diffraction procedures. New York, Wiley and sons, 1-716.

LEGRAND C. et NICOLAS J., (1958). Contribution à l'étude du dosage du quartz dans les argiles à l'aide des rayons X. Bull.Soc.Fr., Céram. 38, 29-41.

LUCAS J., CAMEZ T. et MILLOT G., (1959). Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et intrastratifiés. Bull.Serv.Carte Géol.Als.Lorr., T.12, fasc.2, Strasbourg.

MERCADIER H., (1967). Essai de dosage quantitatif des minéraux des bauxites par diffraction des rayons X. Thèse de 3ème cycle, Montpellier.

STEWART B.A. et PORTER L.K., (1963). Inability of the Kjeldahl method to fully measure indigenous fixed ammonium in some soils. Soil.Sci. Amer.Proc. 27, 1, 41-3.

STOLL J.M., LUCAS L., MILLOT F. et WEY R., (1964). Contribution à l'étude des méthodes pratiques d'examen aux rayons X des minéraux phylliteux. Bull.Serv.Géol.Als.lorr., 17, 4, 233-246.

TERTIAN R., HOUSSEMAINE R., LEGRAND C. et TERTIAN R., (1953). Dosage à l'aide de la diffraction des rayons X de mélanges de boehmite et d'hydrargilite. Bull.Soc.Chim.Fr., 4, 423-7.

WADA K. and YAMADA H., (1968). Hydrazine intercalation - intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorite. Amer. Miner., 53 : 334.

B - L'illite.

BROWN G., (1959). Effet of isomorphous Substitution on intensities of ool reflections of mica. Miner.Mag., 30 : 657-665.

CHAMLEY H., (1967). Possibilités d'utilisation de la cristallinité d'un minéral argileux (illite) comme témoin climatique dans les sédiments récents. C.R.Acad.Sci.Paris, 265 : 184-187.

CLAUER N. et LUCAS J., (1970). Minéralogie de la fraction fine des schistes de Steige. Bull.Gr.Fr., Argiles XXII : 223-233.

DUNOYER de SEGONZAC G. et KUBLER B., (1966). La cristallinité de l'illite. Bull.Techn.Soc.ERAP, 27 : 16-41.

ESQUEVIN J. (1969). Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. Bull.Centre Rech.Pau, S.N.P.A., 3, 1 : 147-153.

GRIM R.E., BRADLEY W.F., BROWN G., (1951). The mica clay minerals X Ray identification and structure of clay minerals. Mém.Soc.Great Britain. monograph 138-172.

HENSEL D.R. et WHITE J.L., (1960). Time factor and the genesis of soils on early Wisconsin till. 7 th.Nat.Conf. on clays and clay minerals. 200-215.

KLINGEBIEL A. et LATOUCHE C. (1962). Etude cristallographique des illites, dans les séries éocènes du Bordelais. C.R.Acad.Sci.Paris, 255 : 142-144.

KUBLER B., (1966). La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. Etages tect., Coll. Neuchâtel, 105-122.

ROBERT M., (1971). Etude expérimentale de l'évolution des micas. Ann. Agron., 15 : 207-229.

ROMERO A. et SABATIER G., (1962). L'élargissement des raies (001) de diffraction X de l'illite dans les formations sédimentaires. C.R.Acad. SC. Paris, 254 : 889-891.

SMITH J. and YODER H., (1956). Studies of mica polymorphs. Mineral. Mag., 31 : 209-233.

WALKER C.T., (1964). Paleosalinity in upper visean Yoredale formation of England ; geochimical method for location porosity. Bull.Am.Ass. Petrol.Geol., 48, 207-220.

WEAVER C.E., (1960). Possible uses of Clay minerals in search for oil. Bull.Am.Ass.Petrol.Geol., 44 : 1505-1518.

WEAVER C.E., (1965). Potassium content of illite. Sciences, U.S.A., 147, 3658 : 603-605.

C - La kaolinite.

BARDOSSY G., (1966). Les minéraux hydrosilicatés (argileux) de la bauxite Acta Geol.Hung. X, : 234-248.

BATES T.P. and HINCKLEY D.N., (1959). Mineralogy and petrology of the kaolin clays of the Piedmont and Coastal Plain regions of southeastern United States : Progress Report, 1.6.1958 - 1.6.1959, Pennsylvania University.

BRINDLEY G.W., SOUZA SANTOS P., De SOUZA SANTOS H., (1963). Minéralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part 1 : Identifications problems. Amer.Miner., 48 : 897-910.

BRINDLEY G.W. and ROBINSON K., (1946). Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. Trans.Faraday Soc., 42 B : 198-205.

DOUILLET P. et NICOLAS J., (1969). Les minéraux du kaolin. Historique. Réflexions concernant les diverses classifications et nomenclatures. Bull.Soc.Fr.Céram., 83, 87-114.

FLEURANCE A. et NICOLAS J., (1964). Observations sur la notion d'ordre et de désordre de certains minéraux du groupe de la kaolinite. Bull. Gr.Fr.Argiles, XIV, 149-162.

FLEURANCE A., (1965). Contribution de certaines techniques analytiques à l'étude des matières premières et des matériaux réfractaires à base de silice et d'alumine. Bull.Soc.Fr.Céram., 68, 3-38.

HINCKLEY D.N., (1963). Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and south Carolina Clays an Clay minerals. 13, 229-235.

LEGRAND C. et NICOLAS J., (1960). Broyage et structure cristalline. Actes 7ème Congrès Intern. Céramique : 261-274.

MURRAY H.H. and LYONS S.C., (1956). Degree of crystal perfection of kaolinite. Clays and clay minerals : 31-40.

PERINET G., (1964). Sur la minéralogie des argiles bauxitiques de Peygros (Var). Bull.Soc.Minér.Crist. 87 : 542-546.

D - L'hématite et la goethite.

ARAVINDAKSHAN C. and ALI S., (1962). J. Sci.Industr.Res., India, B, 21,316.

BARDOSSY G., (1968). Le gisement de bauxite d'Eplèny. Bull.Soc.Géol.Hongrie 98 : 408-442.

BENESLAVSKY S., (1957). Nouveaux minéraux alumineux dans les bauxites. Dokl. Akad. NAUK. SSSR, 113 : 1130-2.

CAILLERE S., GATINEAU L. et HENIN S., (1960). Préparation à bæse température d'hématite alumineuse. C.R.Acad.Sci.Fr., 250 : 3677-3679.

CHARLOT G., (1966). Les méthodes de la chimie analytique. Ed. Masson, 585 p.

CORRENS C.W. et ENGELHARDT W., (1941). Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralbestand sedimentärer Eisenerze. Nachr.Akad.Wiss. Göttingen-Math - Phys. Klasse.

DUBOUL-RAZAVET C. et PERINET G., (1959). Sur la composition minéralogique des bauxites des Alpilles. 84ème Cong.Soc.Savantes : 397-404.

GRUBB P.L.C. (1971). Minéralogical Anomalies in the Darling Ranges Bauxites at Jarrahdale, Western Australia, Econ.Geol., 66 : 1005-1016.

GRUBB P.L.C. (1970). Mineralogy, Geochemistry, and Genesis of the Bauxite Deposits on the Gove and Mitchell Plateau, Northern Australia. Minéral.Deposit., Dtsch., 5 : 248-272.

HANSEN W.C. and BROWNMILLER L.T. (1928). Equilibrium studies on alumina and ferric oxide. Amer. J. Sci., 15 : 225-242.

JANOT Ch. et GIBERT H., (1970). Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet MÖSSBAUER. Bull.Soc.Fr. Minéral.Cristallogr., 93 : 213-223.

JANOT C., GIBERT H., De GRAMONT X. et BIAIS R., (1971). Etude des substitutions Al-Fe dans les roches latéritiques. Bull.Soc.Fr.Minéral. Cristallogr., 94 : 367-380.

JONAS K. et SOLYMAR K. (1970). Préparation, X-RAY, Derivatographic and infrared study of aluminium - substituted goethites. Acta.Chim. Acad.Sci. Hung, 66, 4 : 383-394.

KARAKAS E. et MAUREL P. (1966). Distribution du fer dans quelques bauxites à boehmite de Turquie. C.R.Acad.Sci.Fr., 263 : 1661-1664.

KASTALSKY V. and WESTCOTT M.P. (1968). Accurate unit cell dimensions of hematite. Aust.J.Chem., 21, 1016-2.

DE LA ROCHE H. et GOVINDARAJU K., (1971). Rapport sur un minerai d'aluminium bauxite BX-N. Bull.Soc.Fr., céram., 90 : 3-19.

MUAN A. and GEE C.L. (1956). Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide - Al_2O_3 in Air and at 1 Atm. O_2. Pressure. J.Amer.Céram.Soc., 39, 6 : 207-214.

MUAN A. and SOMIYA S. (1959). Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide-Al_2O_3 - Cr_2O_3. J. Amer.Céram.Soc., 42, 12 : 603-613.

NICOLAS J. et BILDGEN P., (1972). Observations sur la genèse des pisolithes des formations bauxitiques à mur karstique du Sud-Est de la France en liaison avec les phénomènes de déferrification qui les affectent. Exemple des Alpilles (Bouches du Rhône). C.R.Acad.Sci.Fr., 274, D, 3496-3499.

NORRISH K. and TAYLOR R.M. (1961). The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil, Sci., 12, 2 : 294-306.

PARRISH W., (1960). Results of the I.U.C. precision lattice-parameter project.Acta Crystallogr.Danem., 13 : 838-850.

PASSERINI L., (1930). Soluzioni solide ; isomorfismo e semmorfismo tra gli ossidi dei metalli trivalenti. Gazz.chim.ital., 60 : 544-558.

PERINET G., (1964). Sur la minéralogie des argiles bauxitiques de Peygros (Var). Bull.Soc.Fr.Minér.Crist., 87 : 542-546.

PERINET G. et DURAND J.P., (1967). Minéralogie de divers gisements bauxitiques du Var. 92 ème Cong.Soc.Savantes, 2 : 439-444.

PERINET G. et LAFONT R., (1972). Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans les bauxites du Var. C.R.Acad.Sci.Fr., 274 : 272-274.

PERINET G. et LAFONT R. (1972). Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses. C.R.Acad.Sci.Fr., 275 : 1021-1024.

PINTA M., (1971). Spectrométrie d'absorption atomique. T.II. Ed.Masson et ORSTOM, 369 p.

POIRSON G., (1967). Contribution à l'étude des composés du fer, existant dans les réfractaires. Action de l'oxyde de carbone. Thèse Fac. Sc. Nancy.

POUILLARD, E. (1950). Sur le comportement de l'alumine et de l'oxide de titane vis-à-vis des oxydes de fer. Ann.Chim.Fr., 2, 5 : 164-189.

RICHARDS R.C. and WHITE J., (1954). Phase relationships of iron oxide-containing spinels. Trans.brit.ceram.Soc., 53, 4 : 233-270.

ROOKSBY H.P. (1960). Transformations in oxides of aluminium and iron. Silic industr.Belg. 25, n°7/8, 325-329.

ROUSSET A. et PARIS J. (1967). Formation des solutions solides binaires et ternaires des sesquioxydes de chrome, d'aluminium et de fer. Bull. Soc.Chim.Fr., 10 : 3888-3895.

ROUSSET A. (1969). Contribution à l'étude des oxydes simples et mixtes de fer, de chrome et d'aluminium. Thèse, Fac.Sc., Lyon.

ROUSSET A. et PARIS J. (1972). Formation des solutions solides binaires et ternaires des sesquioxydes de chrome, d'aluminium et de fer. III. Le système Fe_2O_3 - Al_2O_3. Bull.Soc.Chim.Fr., 10 : 3729-3733.

RUBINSHTEIN A.M., AKIMOV V.M. et SLINKINA A. (1960). Composition de phase, structure et propriétés magnétiques des gels coprécipités d'oxyde ferrique et d'alumine. Izvest.Akad.Nauk. SSSR, 2 : 163-172.

SCHWERTMANN U., (1971). Transformation of Hematite to Goethite in soils. Nature, G.B., 232 : 624-625.

SEGALEN P., (1964). Le fer dans les sols. Ed. Orstom, 160 p.

SHIRANE G., COX D.E. and RUBY S.L. (1962). Mössbauer study of isomer shift. Phys.Rev. U.S.A., 125, n°4, 1158.

THIEL R., (1963). Zum System α - Fe OOH - α- Al OOH ; Z. anorg. allgem.Chem. 326, S. 70-78.

WARNACK K. (1964). Einbau von Al_2O_3in natürlichen Hämatiten. Thèse. Mayence.

WEFERS K. (1967). Phasenbeziehungen im System, Al_2O_3 - Fe_2O_3 - H_2O. Z. Ersberghau Metallhüttenwes. Dtsch., Bd XX. n°1 : 13-19.

WEFERS K. (1966). Zum.System Fe_2O_3 H_2O ; Ber.Dtsch.Keram.Ges. 43. S.677-681.

E. La Boehmite.

CAILLERE S. et POBEGUIN T. (1961). Sur les minéraux ferrifères dans les bauxites. C.R.Acad.Sci.Fr., 258 : 288-290.

GOUT R., (1971). Contribution à l'étude des bauxites. Extraction chimique des oxydes de fer individualisés ; effets du broyage sur la goethite et le diaspore - Thèse 3eme cycle, Fac.Sc. Toulouse.

MAUREL P. (1966). Synthèse hydrothermale de la boehmite à 250°C. 1000 bars, dans le système Al_2O_3 - Fe_2O_3 - H_2O. C.R.Acad.Sci.Fr., 263 : 1925-1927.

De VILLIERS J.M. and VAN ROOYEN T.H. (1967). Solid solution formation of lepidocrocite-boehmite and its occurence in soil. Clay Minerals 7 : 229-235.

F. Le manganèse.

BARDOSSY G., (1968). Le gisement de bauxite d'Eplény. Bull.Soc Géol.Hong. 98, 3/4 : 408-426.

BERRY L.G. and THOMPSON R.M. (1962). X-RAY powder data for ore minerals : The peacok atlas. Géol.Soc.Amer. 85, 281 p.

CAILLERE S. et POBEGUIN T. (1969). Présence de la lithiophorite dans le gisement de bauxite de Combecave (Var). C.R.Acad.Sci.Fr., 269, D, 121-122.

DRESSEL W.M. and KENWORTHY H., (1961). Thermal behavior of manganese minerals in controlled atmospheres. U.S. Bur.Mines Rept.Invest., 5761 : 1-35.

FRONDEL C., MARVIN U.B. and ITO J., (1960). New occurrences of todorokite. Amer.Minerals., 45 : 1167-1173.

OLEJNIK S., AYMORE L., POSNER A. and QUIRK J., (1968). Infrared Spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes. 72, 1 : 241-249.

PERINET G. et LAFONT R., (1972). Sur la minéralogie du manganèse karstique en Provence. C.R.Acad.Sci.Fr., 275, D, 2195-2197.

PERSEIL E.A., (1968). Caractères minéralogiques de quelques types de gisements manganésifères de la France méridionale. Bull.Soc.Géol.Fr. 7, X, 408-412.

PERSEIL E.A., (1972). Quelques précisions sur la lithiophorite et l'asbolite. C.R.Acad.Sci.Fr., 275, D, 1019-1021.

RAMDOHR P., (1956). Die Manganerze. 20° Congr. intern.Géol., 1 : 19-73.

RICHMOND W.E., FLEISCHER M. and MROSE M., (1969). Studies on manganese oxide minerals. IX. Ranciéite. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 92 : 191-195.

STRACZEK J.A., HOREN A., ROSS M., and WARSHAW C., (1960). Studies of the manganese oxides. IV. Todorokite. Amer.Miner. 45 : 1174-1184.

VALETON I., (1970). Sur la présence de todorokite à la base de la bauxite de la Rouge (Var). C.R.Soc.Géol.France, 7 : 1969-1970.

VINCENT P.C., (1953). Etude géologique de la région orientale du Bassin de Bédarieux et de ses bauxites. Dipl.Etud.Sup., Paris, 34 p.

WADA K., and YAMADA H., (1968). Hydrazine intercalation - intersalation for differentiation of kaolin mineral from chlorite. Amer.Miner. 53, 334.

WADSLEY A.D. (1950). Synthesis of some hydrated manganese minerals. Amer. Mineral., 35, 485-499.

- LES BAUXITES EN GENERAL -

ALVAREZ W., (1972). Rotation of the Corsica-Sardinia Microplate. Nature Phys.Sci., 235 : 103-105.

ARLHAC P. et NURY D. (1973). Données nouvelles sur l'origine et la mise en place de l'argile des Milles dans la région d'Aix-en-Provence (Bouches du Rhône). C.R.Acad.Sci.Fr., 276, D : 2143-2146.

AUBOUIN J., (1953). L'extrémité orientale du massif de Bras et le "pli du Cannet " (Var). Bull.Soc.Géol.France, 6, III : 889-901.

AUBOUIN J. et MENNESSIER G. (1963). Essai sur la structure de la Provence. Livre à la mémoire du professeur P. Fallot. Mém.h.ser., Soc.Géol. France, II : 45-98.

BARDOSSY G. et MACK E., (1967). Zur kenntnis der Bauxite des Parnass-Kiona Gebirges. Mineralium Deposita. 2, 334-348.

BARDOSSY G., (1969). Comparaison des bauxites du karst ; Ann.Inst.Géol., Publ. Hung., LIV, 3, 51-65.

BARDOSSY G. et NICOLAS J., (1971). Proposition pour une terminologie des bauxites. Travaux I.C.S.O.B.A., 1973, 9 : 99-104.

BERTHIER F., (1821). Analyse de l'alumine hydratée des Baux, département des Bouches-du-Rhône. Ann.Mines, VI : 531-534.

BERTRAND M., (1892). Sur l'origine des poudingues de la Ciotat. C.R.som. Soc.Géol.France, XX, 2, 51-53.

BLANC J., (1953). La sédimentation du lac oligocène de St André (Marseille) Bull.Mus.Hist.Nat. Marseille, XIII, 19-34.

BLANC J. et GOUVERNET C., (1967). L'Isthme durancien en Basse Provence occidentale. Bull.Soc.Géol. France, IX, 4 : 631-639.

BLANC J. et PERINET G., (1963). Composition minéralogique des sables ocreux d'Apt. C.R.Soc.Géol.France, 8, 263.

BLANC J. et PERINET G., (1964). Le faciès des sables ocreux d'Apt. Etude minéralogique et sédimentologique. Bull.Mus.Hist.Nat. Marseille, XVIV, 53-77.

BONTE A., (1958). Réflexion sur l'origine des bauxites et sur l'altération superficielle des calcaires. C.R. 83è Congrès Soc.Sav., 147-165.

BONTE A., (1963). Les remplissages karstiques. Sédimentology, 2, 333-340.

BONTE A., (1965). Sur la formation en deux temps des bauxites sur mur calcaire. C.R.Acad.Sci.Fr., 260, 5076-5078.

CAILLERE S. et LAHODNY O. (1966). A propos de l'étude minéralogique du contact mur-bauxite dans la mine de Maron (Var). Nouvelles remarques sur la genèse des bauxites. C.R.Acad.Sci.Fr., 262, D, 1661-1664.

CAILLERE S., POBEGUIN T. et ROCH E., (1968). Sur quelques bauxites, argilites du Haut-Var. C.R.Acad.Sc.Fr., 266, D, 2178-2179.

CAILLERE S., POBEGUIN T. et ROCH E., (1969). Caractères minéralogiques et genèse des argilites et bauxites de la région de Draguignan (Haut-Var). Bull.Mus.Hist.Nat.Paris, 2, 41, 3, 759-766.

CAILLERE S. et POBEGUIN T., (1963). Considérations générales sur la composition minéralogique et la genèse des bauxites du midi de la France. Mém.Mus.Hist.Nat. Paris, XII, 4, 125-212.

CAILLERE S., POBEGUIN T., de PEYRONNET P. et ROCH E., (1972). Contribution à l'étude de l'"aramonite". C.R.Acad.Sci., 274, D, 152-154.

COLLOT L., (1889). Description du terrain crétacé dans une partie de la Basse Provence. Bull.Soc.Géol.Fr., XVIII, 49-102.

COMBES J.P., (1965). Dissolution karstique sous une couche bauxitique. Remarques sur l'origine des gisements en poches. C.R.Soc.Géol.Fr., 123-124.

COMBES P.J., (1969). Recherches sur la genèse des bauxites dans le NE de l'Espagne, le Languedoc et l'Ariège (France). Thèse, Montpellier.

COQUAND H., (1871). Sur les bauxites de la chaîne des Alpilles (Bouches du Rhône) et leur âge géologique. Bull.Soc.Géol.Fr., 2, XXVIII, 98-114.

DAUBREE A., (1969). Notes sur l'existence de gisements de bauxites dans les départements de l'Hérault et de l'Ariège. Bull.Soc.Géol.Fr., 2, XXVI, 915-918.

DECHAVANNE-FRANCESCHINI (1961). Etude minéralogique des bauxites du Val. D.E.S. Fac.Sci. Marseille.

DENIZOT G., (1934). Description des Massifs de Marseilleveyre et de Puget. Ann.Mus.Hist.Nat. Marseille, XXVI, Mém.5, 236 p.

DENIZOT G., (1939). Notice sur les recherches de géologie, Marseille. Imprimerie marseillaise, édit., 108 p (suppl. en 1943).

DENIZOT G., (1961). La composition et la genèse des bauxites de Provence et du Bas-Languedoc. Bull. B.R.G.M., 2, 35-46.

DIEULAFAIT L., (1881). Les bauxites, leurs âges, leur origine. Diffusion complète du titane et du vanadium dans les roches de la formation primordiale. C.R.Acad.Sci.,France, 93, 804-807.

DURAND J.P. et MENNESSIER G., (1964). Précisions stratigraphiques sur la série dano-éocène de la partie centrale du synclinal de Salernes (Var). C.R.Soc.Géol.Fr., 7, 254-255.

DURAND J.P. et MENNESSIER G., (1964). Sur l'existence d'une discordance entre le Bégudo-Rognacien et le Fuvélien à l'extrémité orientale du synclinal de l'Arc en Basse Provence occidentale. C.R.Soc.Géol. Fr., 7, 253-254.

EHRART H., (1962). La genèse des sols en tant que phénomènes géologique. Masson et Cie. Ed., Paris, 2ème édit., 177 p.

ERHART H., (1956). La genèse des sols en tant que phénomènes géologique. Paris, Masson et Cie. 88 p.

ERHART H., (1968). Sur les trois modes géochimiques d'accumulation des hydroxydes d'alumine dans la nature. C.R.Acad.Sci.Fr., 267, D, 2081-2083.

ERHART H., (1973). Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium. Doin, Paris, édit.

ESTERLE M., (1967). Contribution à l'étude de la genèse et de l'évolution des bauxites karstiques de Provence : géologie, minéralogie, géochimie des formations bauxitiques de Saint-Maximin, Ollières, Pourcieux (Var). Thèse 3ème cycle, fac.Sci.Paris.

FABRE-TAXY S., (1959). Le golfe de Basse-Provence. 84e Congrès Soc.Sav., 840-849.

FABRE-TAXY S. et PHILIP J., (1966). Biostratigraphie et paléoécologie des peuplements à huitres et des formations saumâtres du Santonien provençal. Bull.Soc.Géol.Fr., 6, 702-711.

GIGNOUX M., (1926). Géologie stratigraphique. Masson et Cie, édit., Paris.

GOUVERNET C., GUIEU G. et ROUSSET C., (1971). Provence. Guides géologiques régionaux. Masson et Cie, édit., Paris.

GOUVERNET C., (1963). Structure de la région toulonnaise. Thèse Mém. carte géol. Fr.

HALM L., (1951). Contribution à l'étude des argiles françaises extra-alumineuse. Bull.Soc.Fr., Céram., 12, 31-39.

HIERONYMUS B., (1969). Contribution à l'étude de la genèse et de l'évolution des bauxites karstiques de Provence. Géologie. Minéralogie des formations bauxitiques de la partie occidentale de l'ensemble synclinal Val-Vins. Thèse 3ème cycle, Fac.Sci., Paris.

HIERONYMUS B., (1971). Note préliminaire sur l'altération des trachytes de la zone bauxitique de Fongo-Tongo (Menoua-Cameroun). Ann.Fac.Sci. Cameroun, 6, 39-51.

HUANG W.H. and KELLER W.D., (1971). Dissolution of clay minerals in dilute organic acide at room temperature. Amer.Miner., 56, 1082-1095.

HUANG W.H. and KELLER W.D., (1972). Geochemical mechanics for the dissolution, transport, and deposition of aluminium in the zone of weathering. Clays and Clay Miner., 20, 69-74.

JACOB C., (1903). Sur un gisement cénomanien à faune du Maine dans les Basses-Alpes et sur sa signification. Ann.Univ.Grenoble, XV, 3, 1093.

KISS J. et VÖRÖS J., (1965). La bauxite lignitifère du mont Bagolyhegy (Gant) et le mécanisme de la sédimentation de la bauxite. Ann.Univ. Sci. Bud.Rol. Eötv, nom., VIII, 67-90.

KOTSCHOUBEY B., (1969). Contribution à l'étude de la genèse et de l'évolutions des bauxites karstiques de Provence : géologie, minéralogie, géochimie des formations bauxitiques de la partie orientale du synclinal de Val-Vins, du lac de Carcès au Vieux-Cannet (Var). Thèse de 3ème cycle, Fac.Sci.Paris.

LAPPARENT J. (de) (1924). Sur la constitution minéralogique des bauxites et des calcaires au contact desquels on les trouve. C.R.Acad.Sci. Fr., 178, 581-583.

LAPPARENT J. (de) (1930). Les bauxites de la France méridionale. Mém.Carte Géol.Fr., 5, IV, 186.

LECOLLE M., (1967). Contribution à l'étude de la genèse et de l'évolution des bauxites à mur karstique de Provence : géologie, minéralogie et sédimentologie des formations karstiques de Mazaugues.et Pélicon Merlançon (Var). Thèse 3ème cycle. Fac.Sci.Paris.

MASSE J.P., (1965). Présence de Crétacé inférieur à affinités nord-toulonnaises dans la région de Camps près de Brignoles (Var) : conséquences paléogéographiques. C.R.som.Soc.Géol.Fr., 2, 33-34.

MASSE J.P. et PHILIP J., (1969). Sur la présence de brèches et de klippes sédimentaires dans l'Albien de la région de Sainte-Anne d'Evenos (Var). Conséquences paléogéographiques. Bull.Soc.Géol.Fr., 7, XI, 666-669.

MAUREL P., (1969). Corrélation générale dans les roches argileuses. Bull. Soc.fr.Miner.Cristal., 4, 369-375.

MAUREL P., (1969). Distribution des minéraux et des éléments majeurs dans une poche de bauxite des environs de Maussane (B.du Rh.). Bull. Soc.Fr.Minéral.Cristal., 92, 493-496.

MENNESSIER G. et SORNAY J., (1959). Sur la présence de l'Albien au Sud de Brignoles (Var). C.R.Acad.Sci.Fr., 248, 1199-1200.

MILLOT G., (1971). Géochimie des altérations. Bull.Serv.Carte géol. Als.Lorr., 24, 4, 181-217.

MORET L., (1936). Durania delphinensis, nouvelle espèce de Rudistes du Vraconien de la Fauge, près de Grenoble, et révision du genre Durania Douvillé. Trav.Lab.Univer. Grenoble, XVIII.

NAHON D., (1971). Genèse et évolution des cuirasses ferrugineuses quaternaires sur grès : exemple du massif de Ndias (Sénégal occidental). Bull.Ser. Carte Géol.Als.Lorr., 24, 4, 219-241.

NALOVIC L., HENIN S. et TRICHET J., (1973). Le système fer-silice et son comportement. C.R.Acad.Sci.Fr., 276, D, 3005-3008.

NEAU G., (1967). Note préliminaire sur les argilites du Haut Var. Bull.Soc. Géol.Fr., 7, IX, 652-656.

NICOLAS J. et ESTERLE M., (1965). Position et âge de la bauxite karstique d'Ollières (Var). Présence de gastéropodes dans la bauxite de Mazaugues. C.R.Acad.Sci.Fr., 260, 3722-3723.

NICOLAS J. et LECOLLE M., (1966). Nouvelles hypothèses concernant le mode de transport et de dépôt de la bauxite de Mazaugues (Var). C.R.Acad. Sci.Fr., 263, D, 224-227.

NICOLAS J., LECOLLE M., HIERONYMUS B., (1966). Nouvelles preuves de l'origine sédimentaire de la bauxite du Var et interprétation bio-rhéxistasique de leur dépôt. C.R.Acad.Sci.Fr., 263, D, 1689-1691.

NICOLAS J., LECOLLE M., HIERONYMUS B., (1967). Précisions sur les modes de passage de la bauxite karstique du Var à ses différents toits et sur ses variations de faciès. Interprétations sédimentologiques. C.R.Acad.Sci.Fr., 264, 240-243.

NICOLAS J., HIERONYMUS B. et KOTSCHOUBEY B., (1969). Kaolinisation et formation d'argiles flint par resilicification et déferrification de la bauxite du Var sous l'influence des toits sableaux et gréseux du Valdo-Fuvélien. C.R.Acad.Sci.Fr., 268, D, 2862-2864.

NICOLAS J., KERSABIEC, A.M., (de), (1970). Dégradation actuelle de la bauxite à mur karstique du sud-est de la France. Recherches sur le mode de transport, par les eaux, de l'alumine, du fer et de la silice. C.R.Acad.Sci.Fr., 270,D, 1739-1742.

NICOLAS J., (1969). Problème de la genèse des bauxites à mur karstique de France. Preuves pétrographiques, paléontologiques et géochimiques de la nature sédimentaire des formations bauxitiques de Provence. Ann.Inst.Géol. Publ.Hung. LIV, 3, 135-164.

NICOLAS J. et HIERONYMUS B., (1969). Contribution de la minéralogie et de la géochimie à l'étude de la genèse et du dépôt des bauxites de Provence. Exemple du synclinal Val-Vins. Bull.Soc.Fr., Céram., 82, 49-67.

NICOLAS J. et LECOLLE M., (1968). Essai de reconstitution paléo-géographique de la Provence au Crétacé supérieur. Position et âge possible de la roche mère de la latérite d'où provient la bauxite. C.R.Acad. Sci.Fr., 266, D, 445-448.

NICOLAS J., (1968). Nouvelles données sur la genèse des bauxites à mur karstique du Sud-Est de la France. Miner.Deposita. Berlin, 3, 18-33.

OBERLIN A. et TCHOUBAR C., (1958). Etude en microscopie électronique de l'altération des cristaux de kaolinite par une solution magnésienne. C.R.Acad.Sci.Fr., 247, 308-310.

OBERLIN A. et TCHOUBAR C., (1960). Etude en microscopie et microdiffraction électronique de l'altération des cristaux de kaolinite par une solution acide. C.R.Acad.Sci.Fr., 250, 728-729.

OPPITZ R., (1958). Über den Einfluß von humus auf die röntgenographische quantitative Mineralanalyse. Tonind.Zeit.Keram.Rundsch., 82, 526-527.

PAQUET H., (1969). Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerrannéens et tropicaux à saisons contrastées. Thèse Fac.Sci., Strasbourg.

PEDRO G., BERRIER J. et TESSIER D., (1970). Recherches expérimentales sur l'altération allitique des argiles dioctaédriques du type kaolinite et illite. Bull.Gr.Franç.Argiles, XXII, 1, 29-50.

PERINET G., (1957). Contribution de la radiocristallographie à l'étude d'une sidéro-silicose de l'ocre. Bull.Soc.Fr.Miner.Cristal., LXXX, 293-296.

PERINET G., (1961). Sur la nature minéralogique des pseudo-bauxites. C.R. Acad.Sci.Fr., 252, 3603.

PERINET G. et LAFONT R., (1973). Sur les techniques radiocristallographiques adaptées à l'étude minéralogique des bauxites. C.R.Acad.Sci. Fr., 276, D, 1933-1935.

PERINET G., YORO A. et LAFONT R., (1974). Sur la minéralogie des pseudobauxites affleurant au Sud de la Durance. C.R.Acad.Sci.Fr., 278, D, 549-552.

PERINET G., YORO A., LAFONT R. et ROUSSET C., (1974). Sur la minéralogie des petits gisements de bauxite affleurant au Sud de la Durance. C.R.Acad.Sci.Fr., 278, D, 3031-3034.

PERINET G. et DURAND J.P., (1974). Sur la minéralogie de la pseudobauxite de Pourcieux (Var). C.R.Acad.Sci.Fr., 279, D, 1-3.

PETIT J.C., BACKER L. et HERZOG E., (1964). Traitement alcalin de la goethite subtituée. C.R.Acad.Sci.Fr., 258, 4993-4994.

PHILIP J., (1967). Sur l'âge cénomanien de la barre à Rudistes des Aiguilles (bordure méridionale du synclinal du Beausset (Var). C.R.Acad. Sci.Fr., 264, D, 1383-1385.

PHILIP J., (1968). Nouvelles observations stratigraphiques au toit de la bauxite de la région de Brignoles (Var). Implications paléogéographiques. C.R.som.Soc.Géol.Fr., 7, 216-217.

PHILIPS J., (1970). Les formations calcaires à rudistes du Crétacé supérieur provençal et rhodanien. Thèse Fac.Sci.Marseille.

QUINTIN M., HIERONYMUS B., de KERSABIEC A.M., MARTIN A. et VIDOT F., (1973) Dosage des éléments en traces dans une coupe représentative des formations bauxitiques de Provence. I.C.S.O.B.A. 3e Cong.Intern. Nice, 355-366.

RANGE K.J. und WEISS A., (1969). Über das Verhalten von Kaolinit bei hohen Drücken. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 46, H. 5, 231-9.

ROCH, E., (1956). Les bauxites de Provence : des poussières fossiles ? C.R. Acad.Sci.Fr., 242, 2847-2848.

ROCH, E., (1959). La genèse des bauxites de Provence et du Bas-Languedoc. Ann. Hébert et Haug. Trav.Labo.Géol.Fac.Sci.Paris, IX, 11-78.

ROCH, E., (1973). Bauxite de Provence et diagenèse. C.R.Acad.Sci.Fr., 276, D, 261-262.

ROUSSET C., (1967). Essai de mise au point sur les terra-rossa provençales. C.R.Acad.Sci.Fr., 264, D, 1257-1259.

ROUSSET C., (1968). Contribution à l'étude des karsts du Sud-Est de la France : altérations morphologiques et minérales. Thèse Aix-Marseille, 533 p.

ROUSSET C., (1969). Le bombement varois ; relations entre la bauxitisation au Crétacé moyen, en Provence, et l'évolution originale de la région en régime karstique. C.R.Acad.Sci.Fr., 268, D, 2331-2334.

SORNAY J., (1950). Etude stratigraphique sur le Crétacé supérieur de la vallée du Rhône entre Valence et Avignon et des régions voisines. Thèse Grenoble.

SOVERI (1952). Différential thermal analysis of some quaternary clays of Fennoscandia. An.Acad.Sci., Fennicae, 3, 23, 103.

TEMPIER C., (1973). Les faciès calcaires du Jurassique provençal. Thèse Fac.Sci.Marseille.

TESSIER F., et TRIAT J.M., (1973). Conceptions nouvelles sur l'origine et sur l'âge des ocres d'Apt (Vaucluse). C.R.Acad.Sci.Fr., 276, D, 1135-1138.

TRIAT J.M. et MEDUS J., (1970). Données sédimentologiques et palynologiques sur le Santonien gréseux à lignites de Piolenc (Vaucluse). C.R.Acad. Sci.Fr., 271, D, 1256-1259.

TRIAT J.M. et TRAUTH N., (1972). Evolution des minéraux argileux dans les sédiments paléogènes du bassin de Mormoiron (Vaucluse). Bull.Soc. Fr., Minéral. Cristallogr., 95, 482-494.

VADASZ E., (1956). Bauxite et terra rossa. Bull.Soc.Géol.Hongrie. 2, 102, 115-119.

VALETON I., (1966). Sur la genèse des gisements de bauxite du Sud-Est de la France. Bull.Soc.Géol.Fr., 7, 8, 685-701.

VALETON I., et KLINT W., (1962). Pétrographie der bauxite von Mazaugues, Sudfrankreich. Geol. Rundschau, 52, 1, 475-492.

VIDAL V., (1963). La bauxite Française. Rev.Indus.Miner., 45, 3, 165-190.

WEISSE G. (de) (1948). Les bauxites de 1'Europe centrale. Thèse Univ. Lausanne et Mém. Soc. Vaudoise, ScI. Nat., 58, 162 p.

WEISSE G. (de) (1964). Bauxite latéritique et bauxite karstique. Zagreb. Symposium sur les bauxites. I, 7-29.

YORO A. (1973). Etude minéralogique de gisements de bauxites et d'argilites du Nord de la Provence occidentale. Thèse de 3e cycle Fac.Sci. Marseille.

---0---

- TABLE DES FIGURES -

I-1. Localisation des bauxites en France 3/4
I-2. Provence géologique 10/11
I-3. Rotation de la microplaque corso-sarde 13/14
I-4. L'isthme durancien au Cénomanien 25/26
I-5. Le bombement durancien et ses rivages alpins et provençaux au Crétacé supérieur 26/27
I-6. Schéma de la Provence au Crétacé supérieur 27/28
I-7. Extension de la mer au Crétacé supérieur 28/29

II-1. Différenciation chlorite - kaolinite 40/41
II-2. µ ATD - Peygros 41/42
II-3. Peygros bauxite 2 ..... 42/43
II-4. ATD - bauxite Peygros 43/44
II-5. Paramètres de l'illite 49/50
II-6. Kaolinite - Cristallinité 53/54
II-7. Indice de Bates - Hinckley 54/55
II-8. µ ATD 55/56
II-9. Indice i 55/56
II-10. Limite de solubilité 60/61
II-11. Hématite alumineuse 61/62
II-12. Diffractogramme $(Fe_{0,89}\ Al_2)O_3$ + Si 62/63
II-13. Paramètres de l'hématite alumineuse 64/65
II-14. Hématite alumineuse $(Fe_{1-x}\ Al_x)_2O_3$ 65/66
II-15. Hématite-cristallinité 66/67
II-16. Hématite dans la bauxite BX-N 66/67
II-17. Dosage de l'alumine avec NaCl 68/69
II-18. Dosage de l'alumine avec NaCl 68/69
II-19. Dosage de l'alumine avec le quartz 69/70
II-20. Dosage de l'alumine avec le quartz 69/70
II-21. Goethite alumineuse 74/75
II-22. Goethite alumineuse 75/76
II-23. Comparaison des diagrammes de rayons X en chambre Philips de la boehmite et de la lépidocrocite 76/77
II-24. Manganèse 80/81
II-25. ATD - Manganèse 81/82

II-26. Dosage quartz pour les faibles teneurs 89/90
II-27. Dosage quartz pour les fortes teneurs 89/90
II-28. Dosage dolomite 89/90
II-29. Dosage calcite 89/90
II-30. Dosage BGJ1E 92/93
II-31. Dosage BGVE 92/93

III-1. Localisation des bauxites varoises 97/98
III-2. Bauxites varoises, localisation des prélèvements 98/99
III-3. Cadre géologique de l'ensemble Bras-le-Vieux Cannet 99/100
III-4. Synclinal Val-Vins - coupe NS 99/100
III-5. Schéma structural de l'ensemble Val-Vins 99/100
III-6. Zone de Peygros - affleurements 100/101
III-7. Carte géologique de la zone de Peygros 100/101
III-8. Peygros - coupe AB 101/102
III-9. Peygros - coupe CD 101/102
III-10. Peygros - sondage 154 ..... 101/102
III-11. Peygros - coupe EF 102/103
III-12. Peygros - octobre 1967 ..... 103/104
III-13. Peygros - profil synthétique normal 103/104
III-14. Peygros - profil synthétique évolué 103/104
III-15. Peygros - Argiles du mur 104/105
III-16. Peygros - Mur 105/106
III-17. Peygros - transition mur-bauxite 106/107
III-18. Peygros - Argiles 107/108
III-19. Peygros - Argiles sur le mur 108/109
III-20. Peygros - P rouge traitée 108/109
III-21. Peygros - Bosses du mur 109/110
III-22. Peygros - Mur en bosses 111/112
III-23. Boehmite 117/118
III-24. Peygros - Pseudoflint 125/126
III-25. Kaolin comprimé 126/127
III-26. Kaolinite 129/130
III-27. M.E.B. - boehmite 133/134
III-28. M.E.B. - hématite 134/135
III-29. M.E.B. - kaolinite 134/135

III-30. Villecroze - Schéma géologique 139/140
III-31. Villecroze - Coupes 142/143
III-32. Hématite 144/145
III-33. Villecroze - Kaolinite 144/145
III-34. Bauxite et pseudobauxite 148/149
III-35. Pourcieux - Schéma géologique 150/151
III-36. Pseudobauxite LE VAL 156/157
III-37. Les bauxites des Bouches du Rhône 159/160
III-38. Anticlinal double des Alpilles 160/161
III-39. Pseudobauxite des Alpilles 162/163
III-40. Schéma de la bauxitisation 188/189

---0---

- TABLE DES MATIÈRES -

	Pages
Avant propos	1
Introduction générale	3
01 - Les bauxites et le problème de leur genèse	3
02 - Principales théories sur la genèse des bauxites sur mur calcaire	3
03 - Objet de ce travail	7
Première partie : Géologie de la Provence bauxitique ...	10
I - Généralité	10
I-1. Esquisse paléogéographique et sédimentaire de la Provence bauxitique	11
I-1-1. La période antéalbienne	12
I-1-2. La période albo-cénomanienne	25
I-1-3. La période postcénomanienne	27
Deuxième partie : Les méthodes d'étude	35
II-1. Introduction	35
II-2. Les méthodes d'étude générales	35
II-2-1. Diffraction des rayons X	35
II-2-2. Analyse thermique différentielle	42
II-2-3. Analyses élémentaires	44
II-3. Méthodes d'étude spécifiques	45
II-3-1. Mise en évidence des minéraux mineurs	45
II-3-2. Détermination cristallographique de l'illite ...	49
II-3-2-1. Etat cristallin	49
II-3-2-2. Constitution chimique	51
II-3-2-3. Conclusions	52
II-3-3. Etat cristallographique de la kaolinite	52
II-3-3-1. Etat cristallin de la kaolinite en général ...	52
II-3-3-2. Evaluation de la cristallinité	54
II-3-3-3. Application aux bauxites provençales	55
II-3-3-4. Conclusions	56

II-3-4. Détermination cristallographique de l'hématite ... 56
II-3-4-1. Hématite alumineuse synthétique 57
II-3-4-2. Dosage de l'alumine dans l'hématite des bauxites 66
II-3-4-3. Conclusions 72

II-3-5. Détermination cristallographique de la goethite .. 72
II-3-5-1. Evaluation de la teneur en alumine 73

II-3-6. Détermination cristallographique de la boehmite .. 75
II-3-7. Détermination cristallographique du manganèse 77
II-3-7-1. Difficulté de diagnostic 77
II-3-7-2. Essai de traitement chimique préalable 78
II-3-7-3. Technique opératoire 79
II-3-7-4. Application aux bauxites 80
II-3-7-5. Essai complémentaire : A.T.D. 81
II-3-7-6. Conclusions 81

II-3-8. Détermination de la composition minéralogique 82
II-3-8-1. Calcul de la composition minéralogique d'après l'analyse chimique 82
II-3-8-2. Dosage diffractométrique du quartz, de la calcite et de la dolomite dans les calcaires et les marnes 84

Troisième partie : Etude stratigraphique et minéralogique de divers gisements bauxitiques du Var et des Bouches du Rhône 94-95

III-1. Introduction 95
III-2. Technique opératoire utilisée en laboratoire 96
III-3. Prélèvements sur le terrain 97
III-4. Etude stratigraphique et minéralogique de quelques gisements bauxitiques 97
III-4-1. Localisation des bauxites examinées 97
III-4-2. Les bauxites du Var 98

III-4-2-1. La mine de Peygros 98
III-4-2-1-1. Schéma géologique d'ensemble .....
III-4-2-1-2. Schéma géologique de l'exploitation de Peygros. 100
III-4-2-1-3. Echantillonnage - Profil synthétique 103
III-4-2-1-4. Etude du mur 104
III-4-2-1-5. Etude du contact mur-bauxite .....
III-4-2-1-6. La bauxite inférieure 117

III-4-2-1-7. Bauxite médiane 118
III-4-2-1-8. Bauxite supérieure 120
III-4-2-1-9. Contact avec le toit 123
III-4-2-1-10. Le toit 127
III-4-2-1-11. Stratigraphie et minéralogie de l'ensemble du gisement 132
III-4-2-1-12. Conclusion 138

III-4-2-2. La pseudobauxite de Villecroze 139
III-4-2-2-1. Schéma géologique 139
III-4-2-2-2. Stratigraphie 140
III-4-2-2-3. Minéralogie 143
III-4-2-2-4. Conclusions .....

III-4-2-3. La pseudobauxite de Pourcieux 149
III-4-2-3-1. Introduction 149
III-4-2-3-2. Cadre géologique 149
III-4-2-3-3. Le sondage 57 150
III-4-2-3-4. Conclusions 155

III-4-2-4. Les bauxites du Val 155
III-4-2-5. Les bauxites du Haut-Var 157

III-4-3. Les bauxites des Bouches du Rhône 159
III-4-3-1. Localisation des prélèvements 159
III-4-3-2. Paléogéographie 159
III-4-3-3. Les bauxites des Alpilles 160
III-4-3-3-1. Introduction 160
III-4-3-3-2. Gisements étudiés 161
III-4-3-3-3. Conclusions 165

III-4-3-4. Les petits gisements du Sud de la Durance ... 165
III-4-3-4-1. La bauxite de la Roque d'Anthéron 166
III-4-3-4-2. La bauxite de Lambesc 167
III-4-3-4-3. La bauxite de Meyrargues 168
III-4-3-4-4. La bauxite du Clos-Madame 168
III-4-3-4-5. La pseudobauxite de St Estève-Janson 169
III-4-3-4-6. La pseudobauxite de Jouques 169
III-4-3-4-7. La pseudobauxite de Puits de Rians 169
III-4-3-4-8. Conclusions 170
III-4-3-5. Les sables ocreux d'Apt et de la Bédoule 171

QUATRIEME PARTIE : Conclusions générales 173

IV-1. Les méthodes d'étude 173

IV-1-1. L'identification minérale 173

IV-1-2. La détermination de la cristallinité 175

IV-2. La minéralogie de quelques gisements de bauxite provençaux 175

IV-2-1. Les faits nouveaux concernant les minéraux 175

IV-2-2. Les faits nouveaux concernant les formations lithologiques 176

IV-2-3. Approche synthétique de la minéralogie des bauxites provençales 176

IV-3. Discussion et interprétation de ces résultats ... 177

IV-3-1. Les mécanismes géochimiques 178

IV-3-1-1. Premier stade : genèse de la latérite primaire 178

IV-3-1-2. Deuxième stade : genèse du matériel bauxitique 179

IV-3-1-2-1. La solubilisation du fer 180

IV-3-1-2-2. Les complexes silico-ferriques 181

IV-3-1-2-3. Problème de l'hématite alumineuse 183

IV-3-1-3. Troisième stade : genèse de la bauxite ou de la pseudobauxite 184

IV-3-1-4. Remarque concernant la conception des trois stades 186

IV-3-2. Le problème des roches mères..... 186

IV-3-3. La mise en place de la bauxite 188

IV-4. Récapitulatif 188

Bibliographie 191

Les méthodes d'étude 191

Les bauxites en général 198

Table des figures 206